

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ALINE DO NASCIMENTO RODRIGUES

Estudo de sistemas magnéticos modeláveis
mediante sub- redes

SÃO CRISTÓVÃO
2014

ALINE DO NASCIMENTO RODRIGUES

Estudo de sistemas magnéticos modeláveis
mediante sub- redes

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de
Sergipe como requisito
parcial para obtenção do
título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edison Jesús Ramírez Plaza

São Cristóvão
2014


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física


*Estudo de sistemas magnéticos modeláveis
mediante sub-redes*

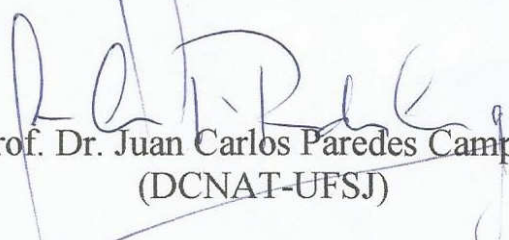
por

Aline do Nascimento Rodrigues

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e cinco de julho do ano dois mil e catorze perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Edison Jesus Ramirez Plaza
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Juan Carlos Paredes Campoy
(DCNAT-UFSJ)

À MINHA MÃE (IN MEMORIAM).

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Ana Maria do Nascimento (*in memoriam*) por tudo que fez por mim durante toda a sua amada existência, sendo meu estímulo permanente e minha referência de amor.

Ao meu irmão, Caio Breno, que sempre está por perto para me socorrer e apoiar.

Ao meu marido, George Lucas, pela força, compreensão, apoio, paciência e dedicação. Amo-te verdadeiramente.

À minha filhinha, Anne Marie, por ser meu novo estímulo e razão de seguir.

Aos meus familiares em geral pelo apoio e incentivo.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa: José Almeida, Marcos Vinícius e Maria Oliveira, pelo apoio e discussões que contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os demais amigos, da UFS e fora desta, por fazerem parte de minha vida, em especial Michelle Villanova, Ana Carolina e Alisson Diego.

Ao meu orientador Edison Plaza por não ter desistido de mim, por sua paciência e imenso apoio. Obrigada do fundo do coração!

À Capes e Fapitec pelo apoio financeiro indispensável para a concretização deste trabalho.

RESUMO

Consideramos neste estudo sistemas magnéticos modeláveis mediante sub-redes na aproximação do campo médio. Isto é possível em sistemas cristalinos formados por dois ou mais íons magnéticos acoplados por interações específicas como as do campo cristalino, troca, entre outros. A ideia central é resolver o hamiltoniano microscópico que modela um determinado sistema magnético de maneira a se obter sua equação de estado magnética: $M(H,T)$. Para isto usamos o esquema de sub-redes adequado a diferentes arranjos magnéticos (ferro-, ferri- e antiferro- magnéticos). Com as soluções do hamiltoniano (autovalores e autovetores), grandezas físicas de interesse foram determinadas. Em princípio, consideramos sistemas com magnetismo localizado devido a elétrons $3d$ e $4f$ com participação de ligandos não magnéticos incluindo sistemas $3d-4f$ com presença de campo cristalino. Neste trabalho de dissertação empregamos o modelo de duas e três sub-redes para obter as equações de estado nos seguintes sistemas: troca tipo RKKY em RNi_2B_2C , supertroca em $(Y_{3-z}R_z)(T1_xFe_{1-x})(T2_yFe_{3-y})O_{12}$, $Li_xFe_{3-x}O_4$ e $(Ni_xMn_{1-x})_{1.5}[Cr(CN)_6]$. Nestas fórmulas, R representa um íon de terra rara, $T1$ e $T2$ representam íons não magnéticos. Alguns casos representativos são apresentados para exemplificar as diferentes equações de estado e comportamento das sub-redes, metamagnetismo, temperatura de compensação etc. Em princípio, a extensão para outros sistemas semelhantes, usando os modelos apresentados aqui, pode ser direta ou precisar incorporar parâmetros fenomenológicos adicionais.

Palavras-chave: Modelo magnético de sub-redes. Supertroca. Ferritas. Terras raras. Magnetos moleculares. Aproximação de campo médio. Interação com primeiros vizinhos.

ABSTRACT

We have modeled some magnetic systems, which consists of a number of sublattices, in the mean field approximation. This is possible in crystalline systems formed by two or more magnetic ions coupled by specific interactions such as the crystal field, exchange, among others. The main idea is to solve the microscopic Hamiltonian that models a given magnetic system in order to obtain their magnetic equation of state: $M(H, T)$. For this, we use the appropriate arrangements to different magnetic (ferro-, ferri- and antiferro- magnetic) scheme sublattices. From the solutions of the Hamiltonian (eigenvalues and eigenvectors), physical quantities of interest were determined. In principle we consider systems with localized magnetism due to $3d$ and $4f$ electrons with the participation of non-magnetic ligands including $3d-4f$ systems with the presence of crystal field. In this dissertation we use the model of two-and three sublattices in order to obtain the equation of state for the following systems: RKKY exchange in RNi_2B_2C , superexchange in $(Y_{3-z}R_z)(T_1)_xFe_{1-x}(T_2)_yFe_{3-y}O_{12}$, $Li_xFe_{3-x}O_4$ and $(Ni_xMn_{1-x})_{1.5}[Cr(CN)_6]$. In these formulas, R represents a rare earth ion, T_1 and T_2 represent non-magnetic ions. Some representative cases are presented to illustrate the different equations of state and behavior of sublattices, metamagnetism, temperature compensation, etc. The extension to other similar systems can be direct or need to incorporate additional phenomenological parameters.

Keywords: Magnetic model sublattices. Superexchange. Ferrites. Rare earths. Molecular magnets. Mean-field approximation. Interaction with nearest neighbors.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	14
1- ARRANJOS MAGNÉTICOS	17
1.1- Introdução.....	17
1.2- Diamagnetismo	18
1.3- Paramagnetismo	18
1.4- Magnetismo cooperativo	21
1.4.1- Ferromagnetismo	22
1.4.2- Antiferromagnetismo	23
1.4.3- Ferrimagnetismo	24
2- INTERAÇÃO DE TROCA.....	26
2.1- Introdução.....	26
2.2- Interação de troca direta.....	26
2.3- Interação de super troca.....	27
2.4- Interação de dupla troca.....	27
2.5- Interação RKKY	28
3- MODELO DE SUB- REDES	29
3.1- Introdução	29
3.2- Formalismo Matemático	29
4- PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ÍONS 3d e 4f	37
4.1- Introdução.....	37
4.2- Campo Cristalino	39
4.3- Quenching	44
5- APLICAÇÃO DO MODELO DE SUB- REDES	47
5.1- Introdução.....	47
5.2- Composto TbNi ₂ B ₂ C.....	47

5.3-	Composto $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	54
5.4-	Magnetos Moleculares.....	62
5.5-	Composto LiFe_2O_4	71
6-	CONCLUSÕES	76
	REFERÊNCIAS	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura de transição e a magnetização espontânea ($T = 0$ K) para alguns elementos e compostos ferromagnéticos e ferrimagnéticos [15]	24
Tabela 2- Estados fundamentais de íons com subníveis d ou f parcialmente preenchidos, de acordo com as regras de Hund [18].	38
Tabela 3- Termos de estado fundamental, valores de g_J e valores experimentais de magnetização de saturação (em unidades de μ_B) para os íons Cr^{3+} , Fe^{3+} e Gd^{3+} [20].	44
Tabela 4- Valores possíveis de X e Y , obtidos de acordo com a referência [28]	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Exemplo esquemático do campo cristalino com simetria em torno do eixo z [10].	41
Figura 2- Exemplo esquemático do desdobramento dos orbitais degenerados por efeito do campo cristalino [10].	46
Figura 3- Representação esquemática: a) estrutura cristalina tetragonal do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [23]; b) distribuição dos momentos magnéticos no sistema AFM [21].	47
Figura 4- Curvas de magnetização para $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ calculadas para as sub- redes A e B versus temperatura para 0 e 1 T [22] [24], com as constantes de troca $\eta_1 = 6.37 \text{ T}^2/\text{meV}$ e $\eta_2 = -4.02 \text{ T}^2/\text{meV}$.	49
Figura 5- Curvas de magnetização para $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ por sub- rede versus campo aplicado para as temperaturas de 6 e 12 K [22] [24].	50
Figura 6- Curvas de magnetização total para $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ versus campo aplicado para as temperaturas $T = 20, 40, 60$ e 200 K [22] [24].	51
Figura 7- Curvas de $M \times H$, teóricas e experimentais, para $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com temperaturas $T = 6 \text{ K}$ e $T = 12 \text{ K}$ [22] [24].	52
Figura 8- Curvas de magnetização total para $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ versus temperatura para alguns campos magnéticos fixos [22] [24].	53
Figura 9- Representação esquemática dos sítios cristalográficos octaédrais (A) e tetraédrais (D) [11]	54
Figura 10- Curvas experimental e calculada de magnetização versus temperatura para o $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [28] [29].	55
Figura 11- Curvas calculadas de magnetização por sub- rede versus temperatura para o $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.	56
Figura 12- Curvas, calculada e experimental, de magnetização total versus temperatura para o $\text{Y}_3(\text{Sc}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ [28] [29].	57
Figura 13- Curvas calculadas de magnetização por sub- rede versus temperatura para o $\text{Y}_3(\text{Sc}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})\text{Fe}_3\text{O}_{12}$.	58
Figura 14- Curvas calculadas de magnetização por sub- rede versus temperatura para o $(\text{Y}_{0.3}\text{Gd}_{2.7})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.	59

Figura 15- Curvas calculadas de magnetização por sub- rede versus temperatura para o $(Y_{1.5}Gd_{1.5})(Al_{0.5}Fe_{4.5})O_{12}$.	60
Figura 16- Curvas calculadas de magnetização total versus temperatura para o $(Y_{1.5}Gd_{1.5})(Al_{0.5}Fe_{4.5})O_{12}$ e para o $(Y_{0.3}Gd_{2.7})Fe_5O_{12}$.	61
Figura 17- Estruturas cfc tipo azul prussiano: a) $A^{III}[B^{III}(CN)_6]$; b) $CsA^{III}[B^{III}(CN)_6]$ [34].	63
Figura 18- Curvas M x T por sub- rede para $(Ni_xMn_{1-x})_{1.5}[Cr(CN)_6]$ [32] para $x = 1$; $g_{Ni} = g_{Cr} = g_{Mn} = 2$; $S_{Ni} = 1$, $S_{Cr} = 3/2$ e $S_{Mn} = 5/2$; $\eta_{AC} = 414.1$ T ² /meV $\eta_{BC} = -184.2$ T ² /meV.	65
Figura 19- Curvas M x T por sub- rede para $(Ni_xMn_{1-x})_{1.5}[Cr(CN)_6]$ [32] para $x = 0$; $g_{Ni} = g_{Cr} = g_{Mn} = 2$; $S_{Ni} = 1$, $S_{Cr} = 3/2$ e $S_{Mn} = 5/2$; $\eta_{AC} = 414.1$ T ² /meV e $\eta_{BC} = -184.2$ T ² /meV.	66
Figura 20- Curvas M x T por sub- rede para $(Ni_xMn_{1-x})_{1.5}[Cr(CN)_6]$ [32] para $x = 0,38$; $g_{Ni} = g_{Cr} = g_{Mn} = 2$; $S_{Ni} = 1$, $S_{Cr} = 3/2$ e $S_{Mn} = 5/2$; $\eta_{AC} = 414.1$ T ² /meV e $\eta_{BC} = -184.2$ T ² /meV.	67
Figura 21- Curvas M x T total teórica e experimental [32] [35] para $(Ni_xMn_{1-x})_{1.5}[Cr(CN)_6]$ para $x = 0$; $g_{Ni} = g_{Cr} = g_{Mn} = 2$; $S_{Ni} = 1$, $S_{Cr} = 3/2$ e $S_{Mn} = 5/2$; $\eta_{AC} = 414.1$ T ² /meV e $\eta_{BC} = -184.2$ T ² /meV.	68
Figura 22- Curvas M x T total teórica e experimental para $(Ni_xMn_{1-x})_{1.5}[Cr(CN)_6]$ [32] [35] para $x = 0,38$; $g_{Ni} = g_{Cr} = g_{Mn} = 2$; $S_{Ni} = 1$, $S_{Cr} = 3/2$ e $S_{Mn} = 5/2$; $\eta_{AC} = 414.1$ T ² /meV e $\eta_{BC} = -184.2$ T ² /meV.	69
Figura 23- Curvas de M x T total, teórica e experimental, para o composto $(Ni_xMn_{1-x})_{1.5}[Cr(CN)_6]$ [32] [35] com $x = 1$; $g_{Ni} = g_{Cr} = g_{Mn} = 2$; $S_{Ni} = 1$, $S_{Cr} = 3/2$ e $S_{Mn} = 5/2$; $\eta_{AC} = 414.1$ T ² /meV e $\eta_{BC} = -184.2$ T ² /meV.	70
Figura 24- Representação esquemática da estrutura spinel, onde tem-se: a) interação entre os primeiros vizinhos A-A; b) interação entre os primeiros vizinhos B-B; c) interação entre os primeiros vizinhos B-A; d) interação entre os primeiros vizinhos A-B. (Sítios A= bolinhas pretas; sítios B= bolinhas cinzas; oxigênio= bolinhas brancas) [37].	72
Figura 25- Células unitárias primitiva tetragonal e convencional cúbica da estrutura spinel. A célula primitiva é composta de dois octantes da célula unitária cúbica. Na figura, apenas as posições dos átomos da célula primitiva são representadas [38].	73

Figura 26- Curvas de magnetização calculada e experimental [39] versus temperatura para o composto $\text{Li}^{+0.55}\text{Fe}^{3+2.45}\text{O}^{2-4}$	74
Figura 27- Curvas de magnetização por sub- rede versus temperatura para o composto $\text{Li}^{+0.55}\text{Fe}^{3+2.45}\text{O}^{2-4}$	75

INTRODUÇÃO

A simetria dos arranjos cristalinos nos sólidos magnéticos permite a possibilidade de decompor o sistema magnético em subpartes denominadas sub-redes magnéticas. Esquemas semelhantes podem ser construídos para diferentes modelos: modelo de Heisenberg AFM, modelo de Ising, o modelo de aproximação do campo molecular, entre outros.

A descrição das propriedades físicas de sistemas magnéticos (vide [1], por exemplo), tal como a anisotropia, reorientação de spin, temperatura de compensação etc, têm recorrido desde bastante tempo atrás, ao modelo de sub-redes para o estudo de suas características. Recentemente, o emprego de sub-redes para estudar arranjos de espécies atômicas diferentes tem se mostrado útil no contexto da aproximação do campo molecular [2].

Atualmente, tem sido realizados estudos de diferentes sistemas magnéticos moles (principalmente), baseados no mesmo esquema da aproximação mediante sub-redes: considerando a ordem da transição incluindo efeitos magnetoelásticos [3] [4], intermetálicos [5], sistemas com efeito magnetotérmico inverso [6] e garnets [7]. Também, no caso de sistemas magnéticos duros (ímãs permanentes) a mesma abordagem tem sido satisfatória na compreensão de suas principais propriedades [8]. Por exemplo, em compostos R-M (R: terra rara; M: metal de transição) do tipo uniaxial (com simetrias como: CaCu_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Th}_2\text{Mn}_{12}$, $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) tem sido determinado que a magnetização de saturação, M_s , é dominada pela sub-rede M no composto, entanto que a anisotropia de magnetização destes é dominada pela sub-rede R (com importantes implicações no desenvolvimento de ímãs permanentes). Neste caso a interação entre os íons magnéticos incorpora as interações R-M, M-M e R-R.

Nos óxidos complexos, materiais que possuem graus de liberdade de carga, spin, orbital e de rede, a sua natureza reflete as fortes relações entre seus diferentes graus de liberdade os quais originam fenômenos coletivos como magnetismo, supercondutividade e multiferroicidade.

No caso do magnetismo, sua importância tecnológica reside em suas aplicações em transformadores, motores, sensores, sistemas de armazenamento de dados, termomagnetismo etc. No que respeita a tecnologia da eletrônica de spin, os objetos em estudo são os semimetais, isolantes e semicondutores magnéticos etc. Na área do termomagnetismo, que explora as características térmicas dos materiais magnéticos, os estudos têm sido realizados em intermetálicos, óxidos de metais de transição e terras raras com acoplamentos que podem induzir transições de primeira ou segunda ordem.

Nesta dissertação examinamos a natureza do magnetismo em diferentes arranjos magnéticos mediante a técnica de sub-redes. Aplicamos tal técnica no composto da família supercondutora RNi_2B_2C com $R = Tb$, nos óxidos $Y_3Fe_5O_{12}$, $Y_3(T_xFe_{1-x})Fe_3O_{12}$, $(Y_xGd_{3-x})(T_yFe_{5-y})O_{12}$, $Li_xFe_{3-x}O_4$ e nos sistemas moleculares $(Ni_xMn_{1-x})_{1.5}[Cr(CN)_6]$. Evidentemente, outros sistemas podem ser estudados, ainda com outros mecanismos incluindo efeitos anisotrópicos, magnetoelásticos, efeitos de spin-órbita como a inclusão de multipletos, Jahn-Teller etc.

Óxidos magnéticos apresentam uma extensa gama de propriedades elétricas, ópticas e magnéticas. Uma vantagem é a possibilidade de uma ampla faixa de dopagem que conduz a uma enorme faixa de diferenças composicionais. As sutilezas do magnetismo nos óxidos de metais de transição $3d$ devem ser associados à sua estrutura cristalográfica, os tipos de ligações e as interações magnéticas entre vizinhos próximos. Por exemplo, o arranjo ferrimagnético pode ser facilmente encontrado em sólidos iônicos. No que se refere ao tipo de ligação, os orbitais $3d$ direcionais, parcialmente superpostos aos orbitais dos ânions O_2 , apresentam um caráter covalente. Isto significa que os elétrons $3d$ não são totalmente localizados. Já no caso dos orbitais $4f$ das terras raras, há um caráter mais fortemente localizado devido aos efeitos de blindagem dos elétrons de valência.

No que respeita a interação magnética, sua intensidade depende das separações entre os íons magnéticos. No caso das ferritas, por exemplo, interações de supertroca tem lugar entre os íons magnéticos via o ânion O_2 de maneira que não só as distâncias mas os ângulos envolvidos podem ter papel

importante. Outro efeito que resulta de vacâncias ou substituições em grande número, denominado de *canting*, não é considerado no presente trabalho.

Esta dissertação divide-se em seis capítulos: o capítulo 1 trata dos arranjos magnéticos; o capítulo 2 aborda as interações de troca; o capítulo 3 traz o formalismo do modelo de sub-redes; o capítulo 4 trata do magnetismo dos íons $3d$ e $4f$; o capítulo 5 apresenta algumas aplicações e os resultados obtidos; finalmente o capítulo 6 traz as conclusões do nosso trabalho de pesquisa e trabalhos futuros sugeridos.

1- ARRANJOS MAGNÉTICOS

1.1- Introdução

O magnetismo é uma das áreas mais importantes da física devido ao seu alto ramo de aplicações em vários setores da tecnologia.

Os elétrons desemparelhados nas camadas incompletas dos átomos são responsáveis pelas propriedades magnéticas exibidas pela matéria. Os momentos magnéticos que surgem destes elétrons desemparelhados interagem entre si através de interações eletrostáticas, resultando no que conhecemos como **interação de troca**, que é responsável pelo magnetismo dos materiais magnéticos permanentes assim como pelo magnetismo induzido.

A interação de troca é responsável pela ocorrência de magnetismo espontâneo (permanente) exibido pelos materiais ferromagnéticos, por exemplo, fato que não havia achado explicação até o surgimento da teoria de campo molecular, proposta por P. Weiss em 1907 [9]. Tal teoria prevê a existência de um momento magnético resultante não nulo no interior dos materiais, constituídos por domínios magnéticos, onde considera-se que cada momento magnético individual é influenciado pelos demais momentos magnéticos que constituem um campo magnético efetivo que orienta coletivamente estes momentos contribuindo para seu ordenamento de longo alcance. Este campo efetivo, proporcional à magnetização do sistema, é definido como o somatório de todos os momentos magnéticos individuais dividido pela unidade de volume (e que surge da ordenação dos momentos magnéticos dos átomos) vezes o parâmetro de interação.

Além deste tipo de magnetismo cooperativo (onde há existência de ordenamento espontâneo) podemos citar outros tipos de estados magnéticos: o paramagnetismo (que também apresenta momentos magnéticos permanentes, porém, não interagentes), o diamagnetismo (onde os momentos magnéticos são induzidos por um campo externo aplicado), além de outros.

Submetendo um material magnético a um campo magnético externo aplicado, ele vai responder a um redirecionamento dos seus momentos magnéticos, com maior ou menor facilidade descrita através da susceptibilidade magnética, χ , que é dada por [10]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.1)$$

1.2- Diamagnetismo

Os materiais diamagnéticos são caracterizados por possuírem susceptibilidade magnética pequena e negativa. Este tipo de comportamento magnético está presente em todos os materiais.

Um campo magnético externo aplicado a um material diamagnético induz uma magnetização contrária e proporcional ao campo. As cargas eletrônicas em movimento, em uma trajetória fechada, procuram cancelar a variação de fluxo magnético (lei de Lenz). O aumento do campo magnético aplicado faz diminuir o momento orbital magnético. Como a corrente induzida também diminui este momento orbital, a susceptibilidade é negativa. Tal fato não ocorre apenas em nível atômico mas também existem correntes induzidas nas superfícies de materiais metálicos e supercondutores.

A susceptibilidade diamagnética é dada pela expressão [9]:

$$\chi_D = -\frac{N \mu_0 e^2}{6 m_e} \sum_i^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (1.2)$$

onde N é o número de átomos por unidade de volume, o somatório é sobre os Z elétrons (sendo Z o número atômico), e $\langle r_i^2 \rangle$ é o valor quadrático médio do raio orbital atômico.

A relação (1.2) é por vezes chamada de susceptibilidade diamagnética de Larmor, pois a frequência angular induzida pelo campo magnético externo aplicado é a própria frequência de Larmor.

1.3- Paramagnetismo

O paramagnetismo, como dito acima, é caracterizado por possuir momentos magnéticos permanentes independentes, ou seja, não interagentes

entre si, que respondem a um campo magnético externo aplicado ordenando-se na direção deste.

Consideremos os momentos magnéticos de um sistema paramagnético e um campo magnético \vec{H} sendo aplicado na direção do eixo z. Os momentos magnéticos possuem energia dada pela relação [9] [10] [11] [12]:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (1.3)$$

onde $\vec{\mu}$ é o momento magnético total, e sua componente ao longo da direção do campo \vec{H} aplicado é:

$$\mu_z = -g m_J \mu_B \quad (1.4)$$

sendo m_J a componente de J também na direção z, onde $m_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$.

Deste modo, a energia magnética resulta em:

$$E = g m_J \mu_B H \quad (1.5)$$

O campo magnético atua nos átomos de forma a separar os J estados degenerados em $2J + 1$ níveis, e isto é conhecido como **efeito Zeeman**.

Para $T = 0$, apenas o estado fundamental é populado e a magnetização, por átomo, é dada por [9]:

$$M_{T=0} = g \mu_B J \quad (1.6)$$

Para temperaturas acima do zero absoluto, a probabilidade, P, de ocupação de cada estado de energia E_i , é dada pela distribuição de Boltzmann [9]:

$$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{KT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{KT}}} \quad (1.7)$$

Como o multipletto seguinte ao multipletto do estado fundamental geralmente possui energia muito alta, superior à energia térmica KT , considera-

se apenas a população dos subníveis m_J que correspondem ao multipletto de menor valor.

Para encontrarmos a magnetização para $T \neq 0$, temos que considerar as flutuações nos valores das energias causadas pela agitação térmica. Deste modo, devemos calcular a média da energia dos N momentos magnéticos utilizando a média estatística $\langle \mu_z \rangle$ do momento magnético:

$$M_{T \neq 0} = N \langle \mu_z \rangle \quad (1.8)$$

Sabendo que μ_z , em determinada temperatura T , será uma soma sobre todos os subníveis m_J , e com a relação (1.4), a magnetização resulta:

$$M = N \frac{\sum m_J -g m_J \mu_B \exp(-\frac{g m_J \mu_B H}{KT})}{\sum m_J \exp(-\frac{g m_J \mu_B H}{KT})} \quad (1.9)$$

Fazendo $x = -g\mu_B H/KT$, podemos rearranjar os termos em (1.9) de modo a encontrarmos:

$$M = N g \mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \sum m_J e^{mx} \right) \quad (1.10)$$

Agora, expandindo o argumento em uma série geométrica, resulta:

$$\sum m_J e^{mx} = e^{-Jx} (1 + e^x + e^{2x} + \dots + e^{2Jx}) \quad (1.11)$$

$$= e^{-Jx} \frac{e^{(2J+1)x} - 1}{e^x - 1} \quad (1.12)$$

Utilizando (1.12) e rearranjando os termos em (1.10), chegamos à:

$$M = N g \mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{e^{(J+\frac{1}{2})x} - e^{-(J+\frac{1}{2})x}}{e^{\frac{1}{2}x} - e^{-\frac{1}{2}x}} \right) \quad (1.13)$$

Como $\sinh x = (e^x - e^{-x})/2$, obtemos:

$$M = N g \mu_B \frac{d}{dx} \left[\ln \frac{\sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) x}{\sinh \frac{1}{2} x} \right] \quad (1.14)$$

Por fim, chegamos à expressão:

$$M = N g \mu_B J B_J(x) \quad (1.15)$$

onde o último termo, $B_J(x)$, é conhecido como função de Brillouin e é dada da seguinte forma [9] [13] [14];

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \cotg h \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \cotg h \frac{x}{2J} \quad (1.16)$$

com o argumento da função dada por:

$$x = \frac{g J \mu_B H}{K T} \quad (1.17)$$

Pode-se utilizar, também, uma outra relação para a susceptibilidade que é dada a seguir:

$$\chi = \frac{N \mu_B^2 g^2 J (J+1)}{3 K T} \quad (1.18)$$

E finalmente podemos expressar a susceptibilidade como se segue:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.19)$$

A relação em (1.19) é conhecida como lei de Curie, e C é a constante de Curie, definida como [9] [13] [14]:

$$C = \frac{N \mu_B^2 g^2 J (J+1)}{3 K} \quad (1.20)$$

1.4- Magnetismo cooperativo

O magnetismo cooperativo é caracterizado por exibir ordenamento espontâneo dos seus momentos magnéticos, que são interagentes (entre si), e esta interação leva ao caráter cooperativo.

Dentro deste tipo de magnetismo, vários materiais podem ser classificados, e a seguir, daremos ênfase a três tipos: antiferromagnetismo, ferrimagnetismo e ferromagnetismo.

1.4.1- Ferromagnetismo

O ferromagnetismo caracteriza-se pelo total alinhamento dos agrupamentos de dipolos magnéticos locais a $T = 0$ K, apresentando uma ordem de longo alcance que desaparece acima de uma temperatura específica denominada temperatura de Curie, T_C . Há flutuações provenientes da energia térmica que tendem a desalinhar os agrupamentos de dipolos magnéticos locais, que também são chamados de **domínios magnéticos**, deixando-os com orientação aleatória.

Nos ferromagnetos, há uma forte interação entre os dipolos magnéticos locais. Com a aplicação de um campo magnético externo, as regiões de dipolos magnéticos locais (domínios magnéticos), se alinham até chegar à saturação. Com a retirada do campo magnético externo, os domínios magnéticos continuam alinhados em certo grau caracterizando uma magnetização remanente.

A magnetização espontânea pode ser entendida através da teoria de campo molecular, com os momentos magnéticos experimentando não só o campo externo aplicado, como também o campo interno H_m (que existe ainda em ausência do campo externo). De acordo com esta teoria, cada momento magnético responde a este campo H_m , que é um campo médio devido aos demais momentos magnéticos do sistema e que contribui para um campo total $H + H_m$.

A magnetização nos ferromagnetos simples é encontrada através da expressão (1.16), substituindo H por $H + H_m$ no argumento da função de Brillouin (1.17). O campo molecular (campo interno) é definido como [12]:

$$H_m = \lambda_m M \quad (1.21)$$

onde λ_m é o parâmetro de campo molecular.

A susceptibilidade agora considera o campo molecular e, utilizando a lei de Curie, chegamos a susceptibilidade para o ferromagneto dada por:

$$\chi_{CW} = \frac{C}{T-T_c} \quad (1.22)$$

onde χ_{CW} é a susceptibilidade de Curie-Weiss e $T_c = \lambda_m C$.

1.4.2- Antiferromagnetismo

É o tipo de magnetismo previsto por L. Néel em 1936, em que há um alinhamento antiparalelo dos momentos atômicos, levando a um valor nulo de magnetização nos domínios no zero absoluto.

Há um valor limite de temperatura para que o sistema permaneça com alguma ordem magnética antiparalela, que é chamada temperatura de Néel, T_N , onde, para valores $T > T_N$, a agitação térmica predomina no sistema, e o material torna-se paramagnético, ou seja, seus momentos tornam-se desordenados. Para valores maiores que o T_N , é observada uma dependência linear do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura.

Em T_N , há uma transição magnética do estado ordenado antiferromagnético, para o estado desordenado paramagnético, pois a energia térmica prevalece sobre a energia magnética. Quando se analisa na faixa de baixas temperaturas, é encontrado que os momentos magnéticos possuem uma tendência muito forte de se alinharem antiparalelamente, em ausência de um campo magnético externo aplicado.

Acima de T_N , a magnetização será nula porque os spins estão dispostos aleatoriamente, desordenados. Já em $T < T_N$, o motivo pelo qual a magnetização resultante ser nula é outro: os spins estão ordenados antiparalelamente, porém com os momentos possuindo a mesma intensidade, em módulo.

A susceptibilidade para um antiferromagneto é dada por [11]:

$$\chi = \frac{C}{T-(-\theta)} \quad (1.23)$$

onde θ é proporcional ao coeficiente de campo molecular λ_m .

1.4.3- Ferrimagnetismo

Ferromagnético é um termo usado estritamente para definir materiais que apresentam um único tipo de momento magnético ao longo da direção em que se dá a magnetização espontânea. Mas existe uma classe de materiais que apresenta mais de um tipo de momento magnético ao longo da direção da magnetização espontânea, são os chamados **ferrimagnéticos**.

É mais comumente encontrado em materiais compostos onde há maior complexidade na estrutura do que nos elementos puros, sendo a maioria deles óxidos magnéticos. Os ferrimagnetos, conseqüentemente, se comportam similarmente aos ferromagnetos, porém apresentando menor magnetização de saturação, comparado com a ordenação ferromagnética. Por isso a similaridade entre ferromagnetos e ferrimagnetos.

A tabela abaixo mostra a temperatura de transição e a magnetização espontânea (para $T = 0$ K) para alguns elementos e compostos ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Material	T_c (k)	M_0 (Gauss)
Ferromagnetos		
Fe	1043	1752
Ni	627	510
Gd	293	1980
MnAs	318	870
Dy	85	3000
Ferrimagnetos	T_N (k)	
Fe_3O_4	858	510
$CoFe_2O_4$	793	475
$NiFe_2O_4$	858	300
$CuFe_2O_4$	728	160
$Y_3Fe_5O_{12}$	560	195

Tabela 1 - Temperatura de transição e a magnetização espontânea ($T = 0$ K) para alguns elementos e compostos ferromagnéticos e ferrimagnéticos [15]

A temperatura de transição, no formalismo de Brillouin, é diretamente relacionada à interação de troca. Esta é definida a partir do produto $S_i \cdot S_j$ e da diferença energética coulombiana entre dois momentos magnéticos com spins paralelos e antiparalelos: $-\lambda_{ij} S_i \cdot S_j$. Nos ferrimagnetos, a configuração mais estável é a do ordenamento antiparalelo entre dois momentos vizinhos requerendo menor energia. Como os momentos possuem magnitudes diferentes, surge uma magnetização espontânea, e os dois momentos magnéticos vizinhos dispõem-se ordenados, porém em oposição.

2- INTERAÇÃO DE TROCA

2.1- Introdução

Como já foi mencionado anteriormente, o ferromagnetismo só foi entendido a partir da abordagem do campo molecular de Weiss e da introdução do conceito de interação de troca entre momentos magnéticos interagentes.

A interação de troca é dada pela interação de Coulomb, ou seja, é uma interação de origem eletrostática, associada com o princípio de exclusão de Pauli. A disposição dos spins implica na energia de interação magnética:

- Spins paralelos \rightarrow elétrons mais afastados \rightarrow menor energia
- Spins antiparalelos \rightarrow elétrons mais próximos \rightarrow maior energia

Considerando um sistema de spins S_i , localizados em sítios numa rede regular, a interação entre pares de spins pode ser representada pela hamiltoniana de Heisenberg da seguinte forma [12]:

$$H = - \sum_{i,j} 2J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.1)$$

A continuação, faremos uma breve abordagem sobre alguns tipos de interações de troca magnética existentes.

2.2- Interação de troca direta

Este tipo de interação é a responsável pela ordem magnética nos materiais metálicos.

A troca direta é baseada na repulsão coulombiana e na indistinguibilidade das partículas. O princípio de exclusão de Pauli deve ser obedecido e, para isso, as funções de onda devem se superpor e é nesta região de superposição que o princípio de exclusão deve ser considerado.

Desta forma, duas configurações de spins podem minimizar a energia: singlete ou tripleto. Os estados ferromagnéticos e antiferromagnéticos são dados da seguinte forma [9]:

- Antiferromagnético \rightarrow singlete $\{(S=0), (\uparrow\downarrow)\}$
- Ferromagnético \rightarrow tripleto $\{(S=1), (\uparrow\uparrow)\}$

De acordo com a relação (2.1), o estado antiferromagnético apresenta $J_{ij} < 0$, e o estado ferromagnético $J_{ij} > 0$.

Na interação de troca direta os íons magnéticos interagem porque a distribuição de carga destes íons se sobrepõem e como não há intermediários para que a interação ocorra, ela é dita troca direta. Diferentemente, a interação de troca indireta acontece quando não há superposição direta entre as distribuições de carga dos íons magnéticos, sendo necessária a participação de um mediador para que a interação aconteça, como veremos a seguir.

2.3- Interação de super troca

A super troca é uma interação indireta mediada por um íon não magnético e ocorre nos óxidos de metais de transição.

Nesta interação, existe uma pequena sobreposição direta das funções de onda dos cátions vizinhos mais próximos, mas há uma grande sobreposição com os orbitais $2p$ do ânion central (oxigênio). A super troca ocorre via pontes de oxigênio, mediante hibridização entre os orbitais $2p$ e $3d$, onde dois elétrons são transferidos.

Uma interação ferromagnética ocorrerá quando a ligação M - O - M (onde M é um metal de transição e O é o oxigênio) for de aproximadamente 90° , sendo uma interação fraca; já a interação antiferromagnética ocorrerá quando a ligação M - O - M for entre 120° e 180° , sendo uma interação forte e por este motivo é mais comum a super troca favorecer o ordenamento antiferromagnético do que o ferromagnético [16].

2.4- Interação de dupla troca

Esta interação é uma variação da interação de super troca. É, portanto, uma interação indireta presente nos materiais óxidos mas apenas nos que apresentam valência mista, como no caso das manganitas.

A troca se dá a partir do átomo de oxigênio que age como mediador entre dois íons de Mn vizinhos. O átomo de oxigênio recebe um elétron de um íon

Mn^{3+} e cede um elétron para o íon Mn^{4+} , favorecendo assim a condutividade nesse sistema. Os orbitais d sofrem a ação do potencial cristalino desdobrando-se nos estados e_g e t_{2g} .

Na interação de dupla troca os tripletos t_{2g} são ocupados por três elétrons $3d$ bem localizados. Para o Mn^{3+} , há um elétron e_g que é justamente o elétron que será trocado durante a interação entre íons. A interação, baseada nas regras de Hund, entre os elétrons e_g e t_{2g} produz um alinhamento ferromagnético entre eles, e a hibridização com o orbital $2p$ do oxigênio faz com que o elétron e_g salte para o íon O^{2-} [16] [13].

2.5- Interação RKKY

Em alguns compostos de terras raras, o ordenamento magnético não é proveniente de superposição direta, entre átomos adjacentes, das funções de onda do tipo $4f$.

Como já é conhecido, os metais apresentam elétrons de condução (itinerantes) e para os metais magnéticos que contêm terras raras, estes elétrons itinerantes é que são responsáveis pela interação de troca magnética e, conseqüentemente, pela ordem magnética do material. Esta interação é conhecida como interação RKKY (devido aos autores desta teoria: Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida).

Na interação RKKY, que é também uma interação indireta, um spin \mathbf{S}_i que está localizado em um íon i , interage com os elétrons de condução levando-os a uma polarização. Um outro spin \mathbf{S}_j situado na posição do íon j vai interagir com estes elétrons itinerantes polarizados produzindo uma interação indireta entre os spins localizados \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j [10] [13] [14].

3- MODELO DE SUB- REDES

3.1- Introdução

Com a teoria de campo molecular, podemos utilizar a aproximação de campo médio para tratar dos sistemas que apresentam comportamento magnético.

O modelo de sub- redes nos permitirá obter além da magnetização, as relações que fornecem as temperaturas de transição magnéticas por sub- rede.

3.2- Formalismo Matemático

Para o tratamento matemático do modelo, consideremos o sistema magnético formado por duas sub- redes constituídas pelos spins \mathbf{J}^a e \mathbf{J}^b , sob o efeito de um campo magnético externo aplicado, h . A Hamiltoniana desse sistema é dada por [6] [9] [13]:

$$H = -\sum_{i,j} \lambda_{ab}^{(i,j)} J_i^a J_j^b - \sum_{i,j} \lambda_{aa}^{(i,j)} J_i^a J_j^a - \sum_{i,j} \lambda_{bb}^{(i,j)} J_i^b J_j^b \quad (3.1)$$

$$-\mu_B h \sum_i (g_a J_i^a + g_b J_i^b)$$

com:

- ❖ $\lambda_{ab}^{(i,j)}$, $\lambda_{aa}^{(i,j)}$ e $\lambda_{bb}^{(i,j)}$ são as integrais de troca inter- e intra- rede entre os pares de íons magnéticos;
- ❖ $\mathbf{J}^a, \mathbf{J}^b$ são os operadores de momento angular;
- ❖ g_a e g_b são os fatores de Landé dos íons tipo a e tipo b;
- ❖ O último termo é devido ao efeito Zeeman.

Na aproximação de íon único, considerando primeiros vizinhos, a equação (3.1) se reduz a:

$$H = -\lambda_{ab}J^a \sum_{j=1}^{Z_{ab}} J_j^b - \lambda_{ab}J^b \sum_{j=1}^{Z_{ba}} J_j^a - \lambda_{aa}J^a \sum_{j=1}^{Z_{aa}} J_j^a - \lambda_{bb}J^b \sum_{j=1}^{Z_{bb}} J_j^b - \mu_B h(g_a J^a + g_b J^b) \quad (3.2)$$

Admitindo que os íons a (b) são idênticos e equivalentes, utilizando a aproximação de campo médio [9], temos que:

$$H = -\lambda_{ab}Z_{ab}\langle J^b \rangle J^a - \lambda_{ab}Z_{ba}\langle J^a \rangle J^b - \lambda_{aa}Z_{aa}\langle J^a \rangle J^a - \lambda_{bb}Z_{bb}\langle J^b \rangle J^b - \mu_B h(g_a J^a + g_b J^b) \quad (3.3)$$

onde Z_{ij} são os primeiros vizinhos i de j , e $\langle J^a \rangle$ e $\langle J^b \rangle$ são os valores esperados do momento angular.

A magnetização de um sistema composto por sub- redes é dada, de forma geral, por:

$$\mathbf{M}_\tau = N_\tau g_\tau \mu_B \langle \mathbf{J}^\tau \rangle \quad (3.4)$$

com $\tau = a, b$, que são os índices das sub- redes, e N_τ é o número total de átomos magnéticos do tipo correspondente. Façamos $N_a = pN$, $N_b = qN$, com N o número total de átomos, $q = 1 - p$, onde p é a fração de átomos magnéticos no sítio a , e q a fração de átomos magnéticos no sítio b .

Rearranjando a equação (3.3) encontramos a seguinte expressão:

$$H = -\gamma_{ab}g_a\mu_B J^a M_b - \gamma_{aa}g_a\mu_B J^a M_a - g_a\mu_B h J^a - \gamma_{ba}g_b\mu_B J^b M_a - \gamma_{bb}g_b\mu_B J^b M_b - \mu_B g_b h J^b \quad (3.5)$$

onde:

$$\gamma_{ab} = \frac{\lambda_{ab} Z_{ab}}{N_b g_a g_b \mu_B^2} \quad (3.6)$$

$$\gamma_{ba} = \frac{\lambda_{ab} Z_{ba}}{N_a g_a g_b \mu_B^2} \quad (3.7)$$

$$\gamma_{aa} = \frac{\lambda_{aa} Z_{aa}}{N_a g_a^2 \mu_B^2} \quad (3.8)$$

$$\gamma_{bb} = \frac{\lambda_{bb} Z_{bb}}{N_b g_b^2 \mu_B^2} \quad (3.9)$$

são parâmetros de troca inter- e intra- sub- redes.

Finalmente, chegamos à expressão reduzida [6] [13]:

$$H = -g_a \mu_B h_a J^a - g_b \mu_B h_b J^b \quad (3.10)$$

onde:

$$h_a = \gamma_{ab} M_b + \gamma_{aa} M_a + h \quad (3.11)$$

$$h_b = \gamma_{ba} M_a + \gamma_{bb} M_b + h \quad (3.12)$$

são os campos efetivos envolvendo campos internos dos sítios a e b (fatores multiplicativos do parâmetro de troca e magnetização) e o campo externo.

Como foi considerado que os átomos das sub- redes são idênticos, disto resulta que $\gamma_{ab} = \gamma_{ba}$ e $\frac{Z_{ab}}{N_b} = \frac{Z_{ba}}{N_a}$.

Podemos escrever a equação (3.10) de forma geral:

$$H = -\mu_B \sum_{\tau} g_{\tau} h_{\tau} J^{\tau} \quad (3.13)$$

Esta expressão permite encontrar grandezas físicas interessantes para o estudo do magnetismo e das propriedades termodinâmicas e estatísticas,

como por exemplo a função de partição que nos fornece, entre outros, a energia livre e, através desta, podemos chegar, por fim, à magnetização.

Afim de encontrar a função de partição para o modelo de sub-redes, utilizemos os autovalores da energia e os autovetores da Hamiltoniana em (3.13), e consideramos o campo magnético aplicado ao longo da direção z. Isto resulta na expressão:

$$H|J^\tau\rangle = -\mu_B \sum_\tau g_\tau h_\tau m_\tau |J^\tau\rangle \quad (3.14)$$

Considerando o ensemble canônico (em que é permitida a troca de energia com o reservatório térmico), a função de partição é dada por [13]:

$$Z = \sum_{m_\tau=-J^\tau}^{J^\tau} e^{-\beta(-\mu_B \sum_\tau g_\tau h_\tau m_\tau)} \quad (3.15)$$

com $\beta = \frac{1}{k_B T}$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

Para cada sub-rede, a equação (3.15) tem a forma:

$$Z_\tau = \sum_{m_\tau=-J^\tau}^{J^\tau} e^{\frac{x_\tau}{J^\tau} m_\tau} \quad (3.16)$$

onde $x_\tau = \beta \mu_B g_\tau h_\tau J^\tau$.

Expandindo a série da relação (3.16), temos:

$$Z_\tau = \left(e^{\frac{x_\tau}{J^\tau}}\right)^{-J^\tau} + \left(e^{\frac{x_\tau}{J^\tau}}\right)^{-J^\tau+1} + \dots + \left(e^{\frac{x_\tau}{J^\tau}}\right)^{J^\tau} \quad (3.17)$$

Com um recurso matemático apropriado, deixaremos a função de partição em termos de senos hiperbólicos. Para isso, temos que considerar a seguinte série:

$$e^{\frac{x_\tau}{J^\tau}} Z_\tau = \left(e^{\frac{x_\tau}{J^\tau}}\right)^{-J^\tau+1} + \left(e^{\frac{x_\tau}{J^\tau}}\right)^{-J^\tau+2} + \dots + \left(e^{\frac{x_\tau}{J^\tau}}\right)^{J^\tau+1} \quad (3.18)$$

Subtraindo (3.18) de (3.17), resulta:

$$Z_\tau = \frac{e^{\frac{J^\tau+1}{J^\tau}x_\tau} - e^{-x_\tau}}{e^{\frac{x_\tau}{J^\tau}} - 1} \quad (3.19)$$

Multiplicando o numerador e o denominador pela quantidade $e^{-\frac{x_\tau}{2J^\tau}}$, chegamos, finalmente, à expressão para a função de partição em termos de seno hiperbólico:

$$Z_\tau = \frac{\sinh\left(\frac{2J^\tau+1}{2J^\tau}x_\tau\right)}{\sinh\left(\frac{x_\tau}{2J^\tau}\right)} \quad (3.20)$$

De posse da relação para a função de partição, pode-se encontrar outras relações de interesse, como a energia livre de Helmholtz, magnetização e entropia.

Primeiramente, devemos obter a relação para a energia livre de Helmholtz (temperatura e volume constantes), pois a partir dela é que poderemos obter as demais relações. Sendo assim, segue que [13]:

$$F_\tau = -k_B T N_\tau \ln(Z_\tau) \quad (3.21)$$

Para a magnetização, devemos calcular a derivada de F_τ em relação ao campo h_τ , logo:

$$M = -\sum_\tau \left(\frac{\partial F_\tau}{\partial h_\tau}\right)_T \quad (3.22)$$

$$M = k_B T \sum_{\tau} N_{\tau} \frac{\partial \ln(Z_{\tau})}{\partial x_{\tau}} \frac{\partial x_{\tau}}{\partial h_{\tau}} \quad (3.23)$$

Mas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln(Z_{\tau})}{\partial x_{\tau}} &= \frac{2J^{\tau}+1}{2J^{\tau}} \cot gh \left(\frac{2J^{\tau}+1}{2J^{\tau}} x_{\tau} \right) + \\ &\quad - \frac{1}{2J^{\tau}} \cot gh \left(\frac{x_{\tau}}{2J^{\tau}} \right) = B_{J^{\tau}}(x_{\tau}) \end{aligned} \quad (3.24)$$

onde $B_{J^{\tau}}(x_{\tau})$ é a função de Brillouin.

Ainda,

$$\frac{\partial x_{\tau}}{\partial h_{\tau}} = \frac{\mu_B g_{\tau} J^{\tau}}{k_B T} \quad (3.25)$$

Portanto:

$$M = \mu_B \sum_{\tau} N_{\tau} g_{\tau} J^{\tau} B_{J^{\tau}}(x_{\tau}) \quad (3.26)$$

A partir da relação (3.21) podemos obter a entropia magnética (entropia devido à desordem dos spins, e que contribui para a entropia total do sistema) [17]:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{h_{\tau}} = k_B \sum_{\tau} N_{\tau} \frac{\partial (T \ln(Z_{\tau}))}{\partial T} \quad (3.27)$$

Sabendo que $N_{\tau} = p_{\tau} N$, onde p_{τ} é a fração de átomos magnéticos em cada sub- rede, e considerando 1 mol, resulta que:

$$S = R \sum_{\tau} p_{\tau} [\ln(Z_{\tau}) - x_{\tau} B_{J^{\tau}}(x_{\tau})] \quad (3.28)$$

com $R = k_B N_A$ sendo a constante universal dos gases.

Tomando o limite de altas temperaturas, ou seja, $T \rightarrow \infty$, temos $x_{\tau} \rightarrow 0$, e $Z_{\tau} \rightarrow 2J^{\tau} + 1$, daí:

$$S^{máx} = \lim_{T \rightarrow \infty} S = R \sum_{\tau} p_{\tau} (\ln(2J^{\tau} + 1)) \quad (3.29)$$

Tratando-se de um sistema composto por sub-redes magnéticas, a relação (3.29) trata do valor máximo que a entropia magnética pode assumir, onde $(2J^{\tau} + 1)$ é o número total de estados magnéticos.

As temperaturas de transição magnética, através do tratamento de sub-redes, podem ser encontradas adotando um conjunto de valores para os parâmetros de forma que caracterize o tipo de estrutura magnética que se deseja modelar, e utilizando a constante de Curie, dada pela relação abaixo:

$$C_{\tau} = \frac{N_{\tau} g_{\tau}^2 \mu_B (J^{\tau} + 1) J^{\tau}}{3k_B} \quad (3.30)$$

onde τ representa a sub-rede magnética.

Para o ferrimagnetismo, que pode ser caracterizado como o caso geral, temos que a sua temperatura de transição magnética, conhecida como temperatura de Néel, é dada por [6] [13]:

$$T_{N(FI)} = \frac{1}{2} [pC_a \gamma_{aa} + qC_b \gamma_{bb}] + \frac{1}{2} \sqrt{(pC_a \gamma_{aa} - qC_b \gamma_{bb})^2 + 4pqC_a C_b \gamma_{ab}^2} \quad (3.31)$$

Para o estado antiferromagnético, um caso particular da equação (3.31), resulta em [6]:

$$T_{N(AF)} = \frac{C}{2} (\gamma_{aa} + |\gamma_{ab}|) \quad (3.32)$$

onde considera-se $p = q = 1/2$, $C_a = C_b = C$ e $\gamma_{aa} = \gamma_{bb} \neq \gamma_{ab}$.

Já para o estado ferromagnético, também um caso especial da relação (3.31), a temperatura de transição magnética, denominada temperatura de Curie-Weiss, é dada por [6]:

$$T_{FE} = C\gamma \quad (3.33)$$

onde consideramos $p = q = \frac{1}{2}$, $C_a = C_b = C$ e $\gamma_{aa} = \gamma_{bb} = 0$, $\gamma_{ab} \neq 0$.

4- PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ÍONS 3d e 4f

4.1- Introdução

Como já foi dito, os momentos magnéticos e suas interações são responsáveis pelas propriedades magnéticas dos materiais. O magnetismo origina-se nas camadas atômicas incompletas 3d, 4d, 4f, 5d e 5f, como também pode ser devido aos elétrons up e down em diferente número nas bandas de condução nos metais.

O elétron tem seu estado caracterizado pelos números quânticos n , l , m_l e m_s , e para um átomo (ou íon) com muitos elétrons, os seus momentos angulares orbital e de spin podem se combinar formando o momento total atômico, $J = L + S$, com $L = \sum l_i$ e $S = \sum s_i$, onde encontraremos o valor para J a partir das regras de Hund, considerando o átomo no estado fundamental. As regras são as seguintes [9] [10]:

Regra 1: Deve-se considerar o spin total máximo, que é a configuração mais estável e consistente com o princípio de exclusão;

Regra 2: Sendo a regra 1 satisfeita, considera - se o momento angular total máximo, que é o mais estável;

Regra 3: O valor de J é encontrado utilizando o nível de preenchimento da camada eletrônica, ou seja, se ela estiver mais da metade cheia, $J = L + S$, estando menos da metade cheia, $J = |L - S|$, e quando a camada está preenchida precisamente na metade, $J = S$, pois $L = 0$.

Chamamos **termos** a todas as possíveis combinações de L , S e J , especificadas na forma $(2S+1)[L]_J$, onde L é a notação espectroscópica dos subníveis (S , P , D ou F) de acordo com os valores de $L = 0, 1, 2, 3$, respectivamente; e **multiplete**, ao conjunto de termos com os mesmos valores de L e S . A multiplicidade de um **multiplete** é $2J + 1$ (sendo o número de multiplete definido por $|L - S| \leq J \leq L + S$).

A tabela 2 mostra os estados fundamentais de alguns íons com subníveis d ou f parcialmente preenchidos, de acordo com as regras de Hund.

subnível $d(l=2)$						S	$L= \sum l_z $	J	Símbolo
n	$l_z=2,$	1,	0,	1,	2				
1	↓					1/2	2	3/2	$^2D_{3/2}$
2	↓	↓				1	3	2	3F_2
3	↓	↓	↓			3/2	3	3/2	$^4F_{3/2}$
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0	5D_0
5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2	$^6S_{5/2}$
6	↓↑	↑	↑	↑	↑	2	2	4	5D_4
7	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	3/2	3	9/2	$^4F_{9/2}$
8	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	1	3	4	3F_4
9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	1/2	2	5/2	$^2D_{5/2}$
10	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	0	0	1S_0
subnível $f(l=3)$						S	$L= \sum l_z $	J	Símbolo
n	$l_z=3,$	2,	1,	0,	-1,	-2,	-3		
1	↓							5/2	$^2F_{5/2}$
2	↓	↓						4	3H_4
3	↓	↓	↓					9/2	$^4I_{9/2}$
4	↓	↓	↓	↓				4	5I_4
5	↓	↓	↓	↓	↓			5/2	$^6H_{5/2}$
6	↓	↓	↓	↓	↓	↓		0	7F_0
7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	$^8S_{7/2}$
8	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	6	7F_6
9	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑	15/2	$^6H_{15/2}$
10	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	8	5I_8
11	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	15/2	$^4I_{15/2}$
12	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	6	3H_6
13	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	7/2	$^2F_{7/2}$
14	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	1S_0

↑ = spin 1/2; ↓ = spin -1/2

Tabela 2- Estados fundamentais de íons com subníveis d ou f parcialmente preenchidos, de acordo com as regras de Hund [18].

Nas camadas fechadas, a soma das projeções dos momentos angulares m_l e m_s é zero, já nas camadas incompletas o momento angular total é diferente de zero, sendo, portanto, os elementos que possuem camadas incompletas importantes para o magnetismo. Em geral, no caso dos íons magnéticos no sólido, nas temperaturas ordinárias, os estados excitados estão, geralmente, muito acima do estado fundamental, devido suas energias serem altas, e para o entendimento das propriedades magnéticas deverá ser considerado apenas a contribuição do multiplete fundamental.

As regras de Hund mostram como se pode estudar qualquer elemento da tabela periódica que possua elétrons desemparelhados, porém levam à conclusão de que todos eles sejam magnéticos, o que difere do observado experimentalmente. É encontrado que apenas alguns metais de transição, terras-raras e actínídeos são magnéticos, sendo a interação de troca outro mecanismo que explica o ordenamento magnético, complementando as regras de Hund.

Os elementos de transição (*d* ou *f*) podem ser combinados com outros da tabela periódica formando compostos que poderão ser classificados em:

- a)** Compostos baseados em terras-raras e elementos não magnéticos, tais como, $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$, RAl_2 , RNi_2 , RNi_5 , RZn e RCd , com o magnetismo oriundo dos elementos de terra-rara;
- b)** Compostos baseados em terras-raras e elementos de transição *d*, como por exemplo, RFe_2 e RCO_2 , onde o magnetismo é originado tanto dos terras-raras como dos elementos de transição.
- c)** E compostos como, por exemplo, o $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, Fe_3O_4 , $\text{Mn}_{1,5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, em que o magnetismo é oriundo apenas do metal de transição, Fe e Mn.

4.2- Campo Cristalino

Nos metais de transição, as camadas eletrônicas incompletas não possuem simetria esférica, pois possuem momento orbital diferente de zero ($L \neq 0$), e sendo assim, quando um átomo está localizado em um cristal, as cargas

desses elétrons desemparelhados podem interagir com os íons da rede cristalina, e isto é o que chama-se de **interação de campo cristalino**, H_{CC} . O campo cristalino depende da orientação da nuvem eletrônica em relação ao eixo do cristal e deve ser incluída na hamiltoniana do átomo (ou íon livre) do sistema.

Pode-se definir a interação do campo cristalino de acordo com sua intensidade relativa, comparando-se com a interação spin-órbita, cuja energia é aqui representada por H_{LS} , e pela interação coulombiana do elétron com o núcleo (H_{coul}), conforme é mostrado abaixo [9].

1. **Interação de campo cristalino fraca:** é a interação que ocorre nos elementos terras-raras (pois a camada incompleta $4f$ está blindada pelas camadas preenchidas mais externas $5s$ e $5p$) e segue a seguinte ordem:

$$H_{coul} \gg H_{LS} \gg H_{CC} \quad (4.1)$$

2. **Interação de campo cristalino média:** esta interação é a que ocorre nos metais de transição $3d$, onde temos:

$$H_{CC} \approx H_{coul} \gg H_{LS} \quad (4.2)$$

3. **Interação de campo cristalino forte:** já este tipo de interação ocorre nos elementos de transição $4d$ e $5d$, e temos:

$$H_{CC} > H_{coul} \gg H_{LS} \quad (4.3)$$

Vamos considerar um exemplo de campo cristalino. Sejam seis cargas iguais a q , distantes a e b da origem (simetria em torno do eixo z), como mostra a figura 1.

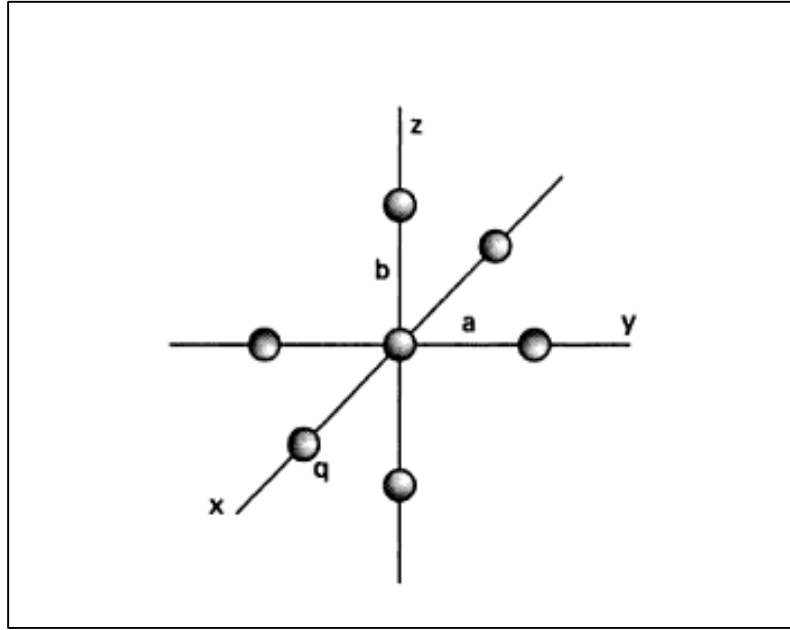


Figura 1- Exemplo esquemático do campo cristalino com simetria em torno do eixo z [10].

Para este sistema, o potencial eletrostático sobre um elétron na posição \mathbf{r} pertencente a um átomo na origem é dado por [10]:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}-a\hat{i}|} + \frac{1}{|\mathbf{r}+a\hat{i}|} + \frac{1}{|\mathbf{r}-a\hat{j}|} + \frac{1}{|\mathbf{r}+a\hat{j}|} + \frac{1}{|\mathbf{r}-b\hat{k}|} + \frac{1}{|\mathbf{r}+b\hat{k}|} \right) \quad (4.4)$$

Vamos utilizar uma aproximação para simplificar a relação acima:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}\pm a\hat{i}|} \approx \frac{1}{a} \mp \frac{x}{a^2} - \frac{r^2}{2a^3} + \frac{3x^2}{2a^3} \quad (4.5)$$

para $r \ll a, b$.

Daí, temos que:

$$V(x, y, z) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{b^3} - \frac{1}{a^3} \right) (3z^2 - r^2) + \text{constante} \quad (4.6)$$

Com isto, podemos escrever uma expressão para o hamiltoniano do campo cristalino com simetria axial que é:

$$H_{cc} = A(3z^2 - r^2) \quad (4.7)$$

com:

$$A = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{b^3} - \frac{1}{a^3} \right) \quad (4.8)$$

Este valor pode ser positivo ou negativo; e assumindo que a simetria do sistema é cúbica, a e b serão iguais, e resultará em $A = 0$, e a interação com o campo cristalino será dominada por termos de ordem mais elevada [10].

Sendo assim, devemos considerar a contribuição do campo cristalino na descrição dos íons magnéticos nos cristais, na presença de interação magnética (campo de troca), e a hamiltoniana desses sistemas será expressa por:

$$H = H_{mag} + H_{cc} \quad (4.9)$$

Como já foi visto anteriormente, H_{mag} é descrito em termos de operadores de momento angular atômico, mas H_{cc} é descrito em termos de coordenadas espaciais do elétron.

Para resolver isto, temos da mecânica quântica um teorema que associa operadores de momento angular com operadores de posição, o **teorema de Wigner-Eckart**, que estabelece que em um multiplete, ou seja, dentro de um grupo de estados quânticos dados pelo valor de J, os elementos de matriz de operadores eletrônicos são proporcionais uns aos outros.

Da mesma forma, os elementos de matriz do operador J_z^2 são proporcionais aos elementos de matriz do operador de posição z^2 . Para o sistema representado pela figura 1, temos:

$$H_{cc} = B(3J_z^2 - J^2) \quad (4.10)$$

Os valores numéricos dos elementos de matriz de (4.7) e (4.10) são iguais, havendo apenas uma mudança na representação dos operadores.

Para simetrias mais complexas, os campos cristalinos apresentarão polinômios em x , y e z , daí, o operador equivalente obtido do teorema de Wigner-Eckart será um polinômio contendo potências de J_x , J_y e J_z .

O campo cristalino então é descrito da seguinte forma [10]:

$$H_{cc} = \sum_m \sum_n B_m^n O_m^n \quad (4.11)$$

O número de termos desta soma é dado pela simetria do campo cristalino.

Os termos B_m^n são fatores relacionados aos coeficientes de proporcionalidade existentes no teorema de Wigner-Eckart. São coeficientes numéricos considerados parâmetros de ajuste e são obtidos, em geral, experimentalmente, pois nos cálculos, há um grau considerável de incerteza devido, principalmente, aos parâmetros B conterem o termo $\langle r^n \rangle$, e também devido aos fatores de blindagem [9].

Os termos O_m^n são polinômios em termos das componentes de J (J_z, J^2, J_+, J_-), denominados **operadores de Stevens**, e seus elementos de matriz são dados em tabelas.

Podemos ver abaixo alguns exemplos de operadores de Stevens [9] [19].

$$O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \quad (4.12)$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2) \quad (4.13)$$

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J^2 \quad (4.14)$$

$$O_4^0 = 35J_z^4 - 30J^2 + 25J_z^2 - 6J^2 + 3J^4 \quad (4.15)$$

Na equação (4.11), os diferentes operadores dependerão da escolha dos eixos cristalinos e também da simetria pontual dos sítios em que o íon localiza-se [9].

4.3- Quenching

Experimentalmente, nas amostras magnéticas, a principal contribuição a hamiltoniana é a interação magnética. O campo cristalino tem o papel de misturar, ao estado fundamental $|J, M = J\rangle$ (definido pela interação magnética), estados excitados, levando a uma redução no valor de $\langle J_z \rangle$. Esse efeito é denominado **quenching**, e leva a uma redução na magnetização.

Vamos entender o que significa esse quenching. Vejamos a tabela 3.

Íon	Configuração	Termo	gJ	$M_0(\mu_B/\text{at})$
Cr^{3+}	$[\text{Ar}]3d^3$	$^4F_{3/2}$	3/5	3
Fe^{3+}	$[\text{Ar}]3d^5$	$^6S_{5/2}$	5	5
Gd^{3+}	$[\text{Xe}]4f^7$	$^8S_{7/2}$	7	7

Tabela 3- Termos de estado fundamental, valores de gJ e valores experimentais de magnetização de saturação (em unidades de μ_B) para os íons Cr^{3+} , Fe^{3+} e Gd^{3+} [20].

Os valores listados na última coluna da tabela 3 correspondem aos valores da magnetização de saturação M_0 (em unidades de magnétons de Bohr por átomo) determinados experimentalmente. Ou seja, é o valor máximo que o momento magnético de cada íon pode assumir. Mas o valor real deveria ser o mesmo que dado pelo produto gJ, porém, conforme vemos na tabela, somente para o Fe^{3+} e o Gd^{3+} isso é satisfeito, pois para o Cr^{3+} há diferença nos valores. Como explicar isto?

Para o Fe^{3+} e o Gd^{3+} , temos que $L = 0$, e seus momentos magnéticos são apenas de spin. Já para o Cr^{3+} , o valor observado é correspondente a $2S$ e não a gJ, como se o momento magnético também fosse somente de spin, mas neste caso $L \neq 0$. Isto é um efeito do campo cristalino que ocorre na maioria dos íons $3d$. O campo cristalino faz com que a orientação das órbitas eletrônicas variem continuamente com o tempo, fazendo com que a projeção

do momento orbital ao longo de qualquer direção seja nula. Nos elementos 3d, o H_{cc} é uma perturbação forte em relação à interação spin-órbita, L e S se desacoplam, e o valor médio $\langle L_z \rangle$ é reduzido.

Essa é a explicação para os momentos magnéticos encontrados dos elementos 3d estarem mais próximos de $g\mu_B\langle S \rangle$ do que de $g\mu_B\langle J \rangle$; ou seja, os momentos magnéticos obtidos experimentalmente relacionam-se apenas ao momento angular de spin (fato denominado *quenching*).

Quanto maior a simetria do sistema, menor será o número de operadores necessários para expressar a hamiltoniana do campo cristalino. Vejamos alguns exemplos de H_{cc} para algumas simetrias [10] [19].

➤ Campo cristalino de simetria cúbica:

$$H_{cc} = B_4^0 O_4^0 + 5B_4^0 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 - 21B_6^0 O_6^4 \quad (4.16)$$

➤ Campo cristalino de simetria hexagonal:

$$H_{cc} = B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + \frac{77}{8} B_6^0 O_6^6 \quad (4.17)$$

➤ Campo cristalino de simetria tetragonal

$$H_{cc} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (4.18)$$

Na figura 2, é mostrada uma representação esquemática do desdobramento dos orbitais degenerados por efeito do campo cristalino. Seja um átomo que contenha apenas um elétron na camada f que se encontra sob um campo cristalino de simetria cúbica. Temos que o número quântico $l = 3$ (sub-nível f), portanto, teremos sete orbitais atômicos degenerados (considerando o átomo isolado).

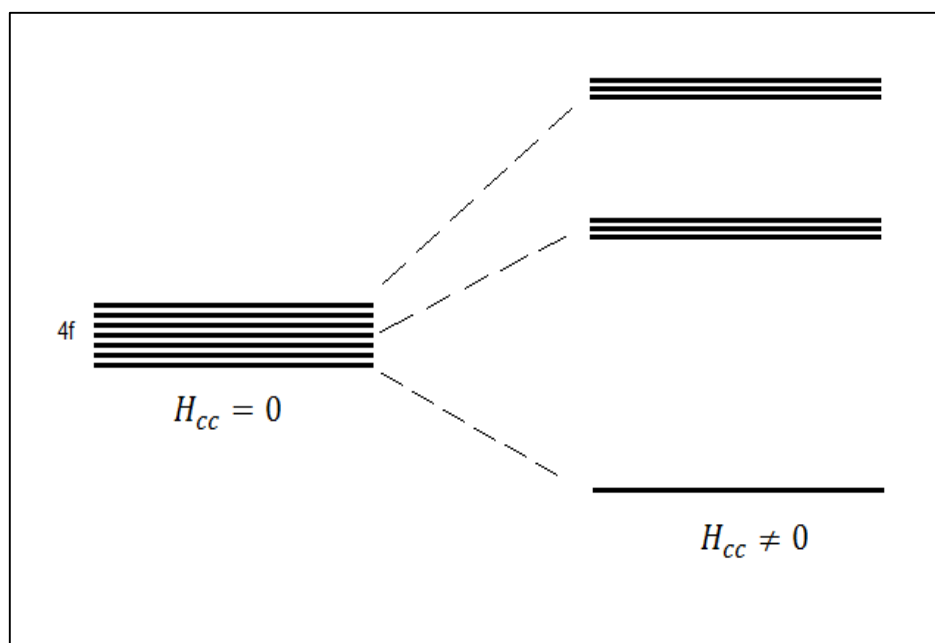


Figura 2- Exemplo esquemático do desdobramento dos orbitais degenerados por efeito do campo cristalino [10].

O caso do Gd^{3+} se encaixa no formalismo de Brillouin pois $L = 0$ e, portanto, não há contribuição de campo cristalino ao desdobramento dos níveis. Neste caso, a ação do campo molecular desdobra os níveis de forma a resultar igualmente espaçados.

No caso de contribuição de campo cristalino, exceto em situações muito simples, não há relação analítica entre seus parâmetros junto aos de troca e a temperatura de transição magnética. Esta última deve ser avaliada numericamente.

5- APLICAÇÃO DO MODELO DE SUB- REDES

5.1- Introdução

Neste capítulo, vamos utilizar o modelo de sub- redes para aplicação em alguns compostos a fim de obter algumas propriedades de modo a averiguar a funcionalidade do modelo teórico, comparando com alguns dados experimentais.

5.2- Composto $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$

O $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ pertence à família dos borocarbeto de níquel e terra- rara, que são compostos interessantes, pois apresentam coexistência entre ordem magnética de longo alcance e supercondutividade, para os elementos Tm, Er, Ho e Dy; porém, para os elementos Nd, Sm, Tb e Gd há existência apenas de ordem magnética e ausência de supercondutividade [21]. Toda a família cristaliza-se numa estrutura tetragonal do tipo ThCr_2Si_2 , como se pode ver na figura 3a) [22].

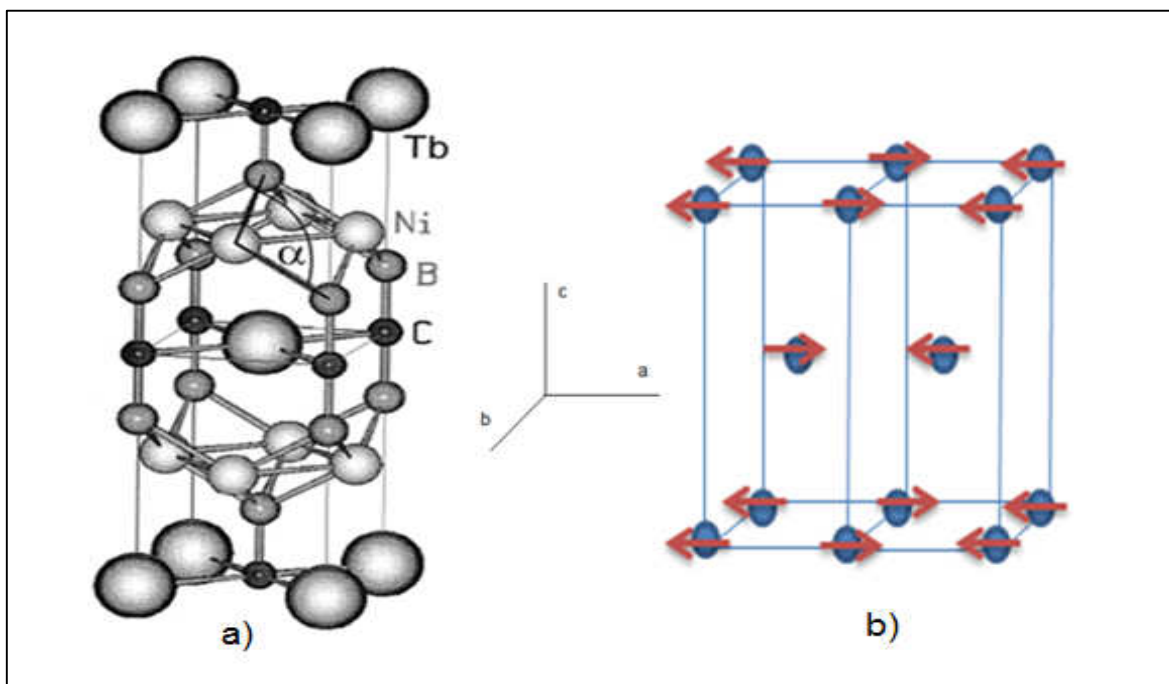


Figura 3- Representação esquemática: a) estrutura cristalina tetragonal do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [23]; b) distribuição dos momentos magnéticos no sistema AFM [21].

Dados de difração de nêutrons mostram que o magnetismo dessa estrutura é proveniente apenas dos íons de Tb [22].

Para estudar esta estrutura a partir do modelo de sub- redes, a Hamiltoniana que descreve este sistema deve conter o termo do campo cristalino.

Como a estrutura tem ordenamento antiferromagnético, o modelo é constituído de duas sub- redes magnéticas, cada qual com momentos magnéticos, A e B, apontando em sentidos opostos, mas com magnitudes, em módulo, iguais.

A Hamiltoniana do Campo Cristalino e é dada por [22]:

$$H_{CF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (5.1)$$

Onde os termos B_m^n são os parâmetros do Campo Cristalino, e os termos O_m^n são operadores de Stevens.

Para o $TbNi_2B_2C$, os parâmetros do Campo Cristalino utilizados foram: $B_2^0 = -0.12787$ meV, $B_4^0 = 0.00175$ meV, $B_4^4 = -0.0512$ meV, $B_6^0 = -0.0000148$ meV e $B_6^4 = 0.000174$ meV [22] [24].

Com base nestes parâmetros e considerando as constantes de troca $\eta_1 = 6.37$ T²/meV (intra- rede) e $\eta_2 = -4.02$ T²/meV (inter- rede), computamos algumas curvas de magnetização total e por sub- rede, para o composto $TbNi_2B_2C$ [24].

A figura 4 mostra curvas de magnetização versus temperatura das sub- redes A e B, considerando $H = 1$ T, direção do eixo fácil **a** [25], e também para campo nulo. Nota-se que a temperatura de transição, T_N , é 15 K, para $H = 0$ T, onde tem-se magnetização resultante nula. Já para campo de 1 T, há um deslocamento da interseção, levando a uma magnetização resultante não nula.

O valor negativo para a constante de troca η_2 , inter- rede, significa interação AFM, como pode ser confirmado pelas curvas da figura 4.

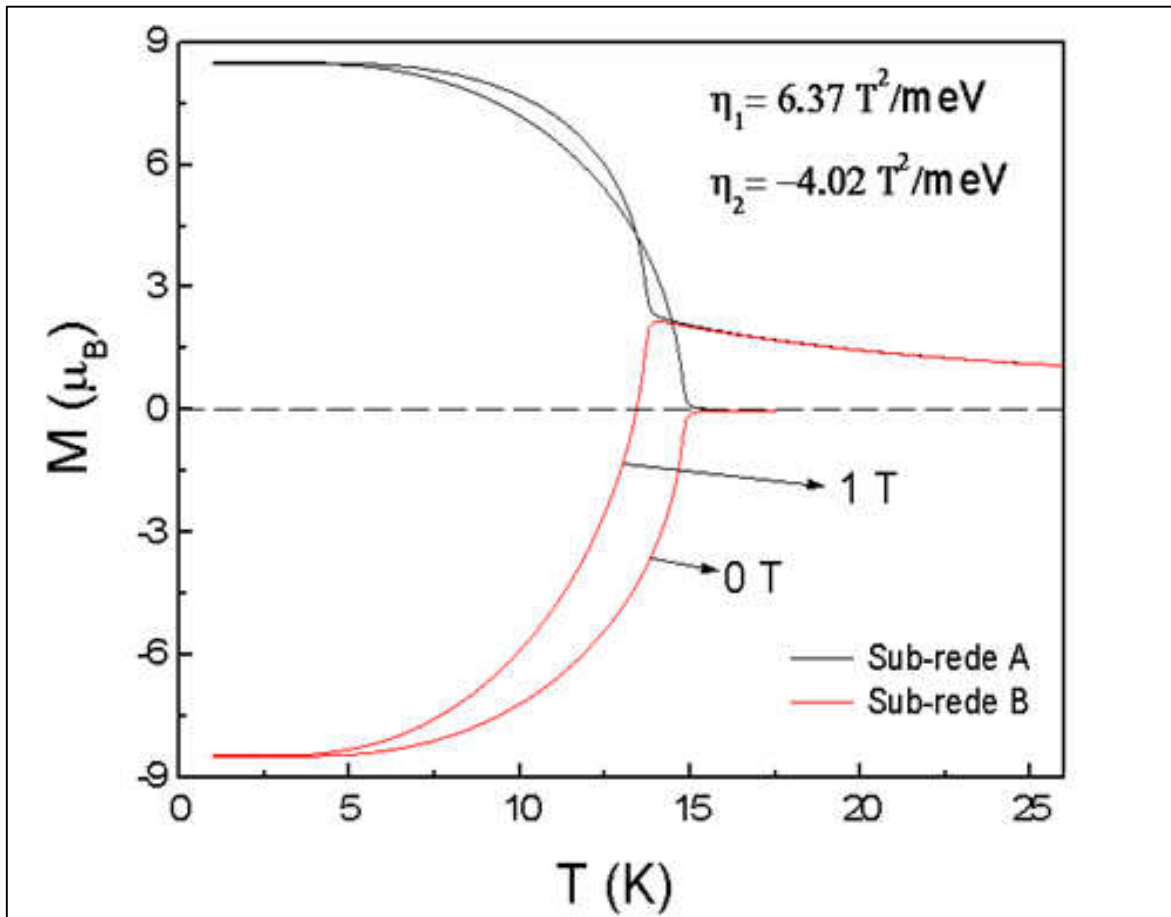


Figura 4- Curvas de magnetização para TbNi₂B₂C calculadas para as sub- redes A e B versus temperatura para 0 e 1 T [22] [24], com as constantes de troca $\eta_1 = 6.37 \text{ T}^2/\text{meV}$ e $\eta_2 = -4.02 \text{ T}^2/\text{meV}$.

Na figura 5 temos as curvas de magnetização por sub- rede versus campo aplicado. Percebemos que o campo crítico diminui com o aumento da temperatura. A magnetização nas duas sub- redes diminui, em módulo, e para $T > T_N$, a magnetização resultante tende a saturar em $9 \mu_B$ com o aumento de H .

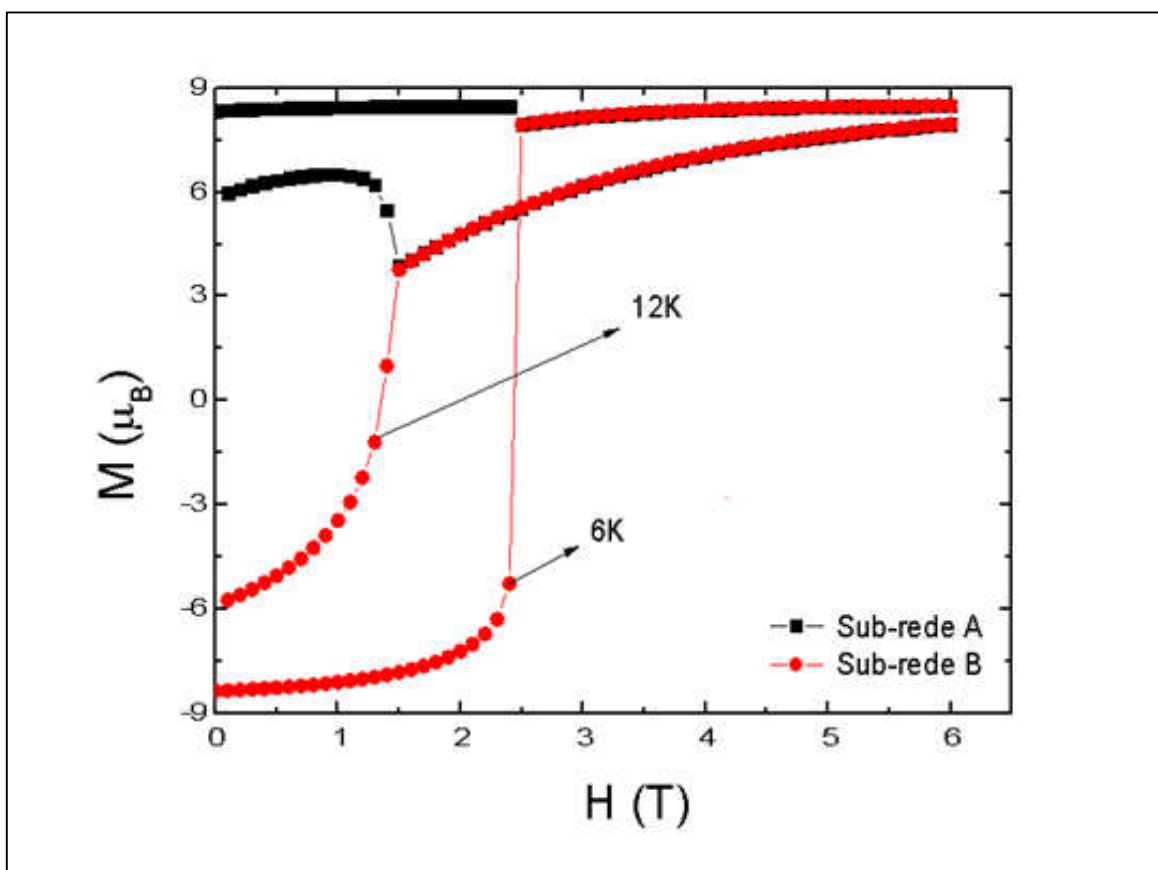


Figura 5- Curvas de magnetização para $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ por sub- rede versus campo aplicado para as temperaturas de 6 e 12 K [22] [24].

A saturação ocorre devido ao alinhamento dos momentos magnéticos.

Percebemos, para a curva $T = 6 \text{ K}$, um súbito aumento na magnetização em um campo (crítico) de $2,45 \text{ T}$, aproximadamente, indicando um súbito alinhamento dos momentos magnéticos de uma sub- rede, no caso a sub- rede B, com os momentos magnéticos da sub- rede A. O sistema, então, apresenta um comportamento metamagnético.

Para a curva $T = 12$ K, há, também, um realinhamento dos momentos magnéticos, porém, este acontece de forma mais suave e não subitamente como na curva $T = 6$ K.

A figura 6 mostra curvas de magnetização total versus campo aplicado para temperaturas de 20, 40, 60 e 200 K. Percebemos que a magnetização é maior na curva para $T = 20$ K, pois o sistema magnético se vê menos influenciado pela ação da agitação térmica.

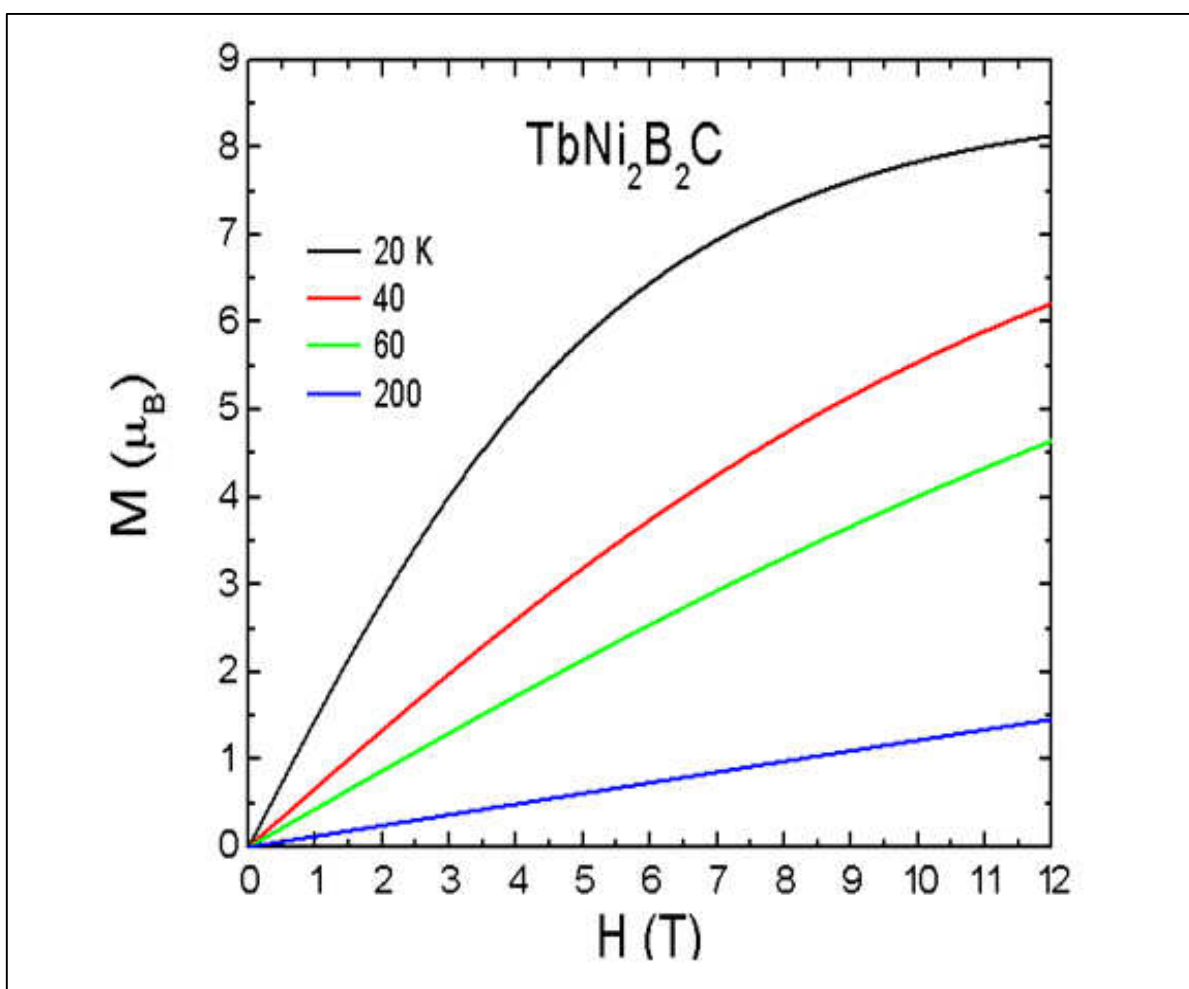


Figura 6- Curvas de magnetização total para $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ versus campo aplicado para as temperaturas $T = 20, 40, 60$ e 200 K [22] [24].

Na figura 7 são exibidas curvas de magnetização teóricas e experimentais versus campo aplicado para $T = 6$ K e $T = 12$ K, numa faixa de campos baixos, mostrando um ótimo acordo entre as curvas calculadas e as curvas experimentais, o que mostra que o programa é eficiente em modelar o sistema estudado. Percebemos que a magnetização aumenta com o aumento do campo aplicado mostrando metamagnetismo.

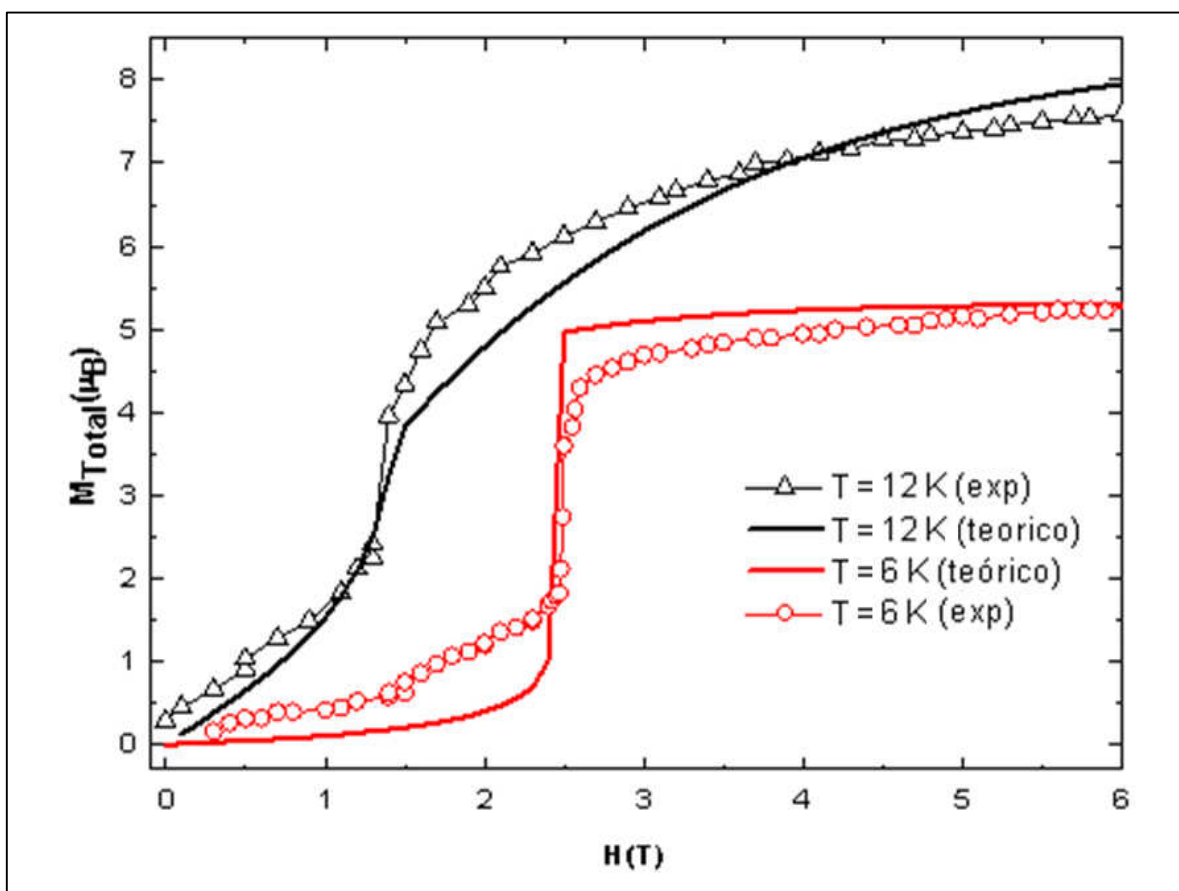


Figura 7- Curvas de $M \times H$, teóricas e experimentais, para $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com temperaturas $T = 6$ K e $T = 12$ K [22] [24].

Na figura 8 são mostradas curvas de magnetização total versus temperatura para os campos magnéticos fixos $H = 1, 2, 3, 4$ e 5 T. Percebe-se

que a magnetização aumenta até a temperatura de transição e em seguida decai. A temperatura de transição diminui com o aumento do campo aplicado.

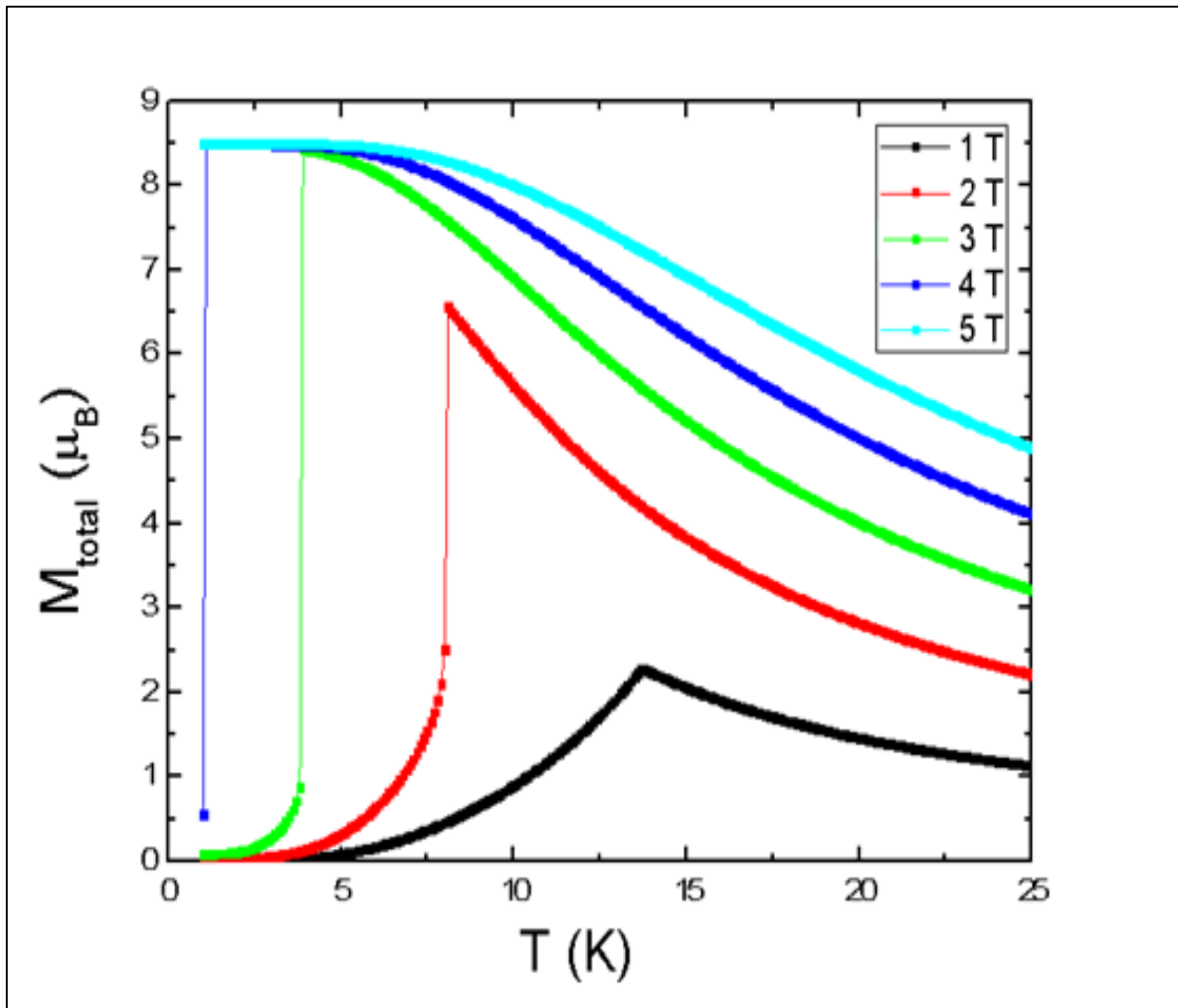


Figura 8- Curvas de magnetização total para TbNi₂B₂C versus temperatura para alguns campos magnéticos fixos [22] [24].

A curva $H = 1$ T exibe um comportamento AFM típico, apresentando a cúspide característica destes sistemas. As demais curvas exibem súbitas perdas de simetria com o aumento do campo.

5.3- Composto $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Garnets são materiais ferrimagnéticos encontrados na natureza com fórmula geral $\text{C}_3\text{A}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$, e que possuem estrutura cristalina similar ao mineral **granada**, $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (por isso o nome garnet).

Garnets de ferro e ítrio são conhecidos pela sigla YIG, possuem estrutura garnet cúbica, cuja fórmula geral é $\text{A}_3^{3+}\text{Fe}_5^{3+}\text{O}_{12}$, onde A^{3+} é um elemento terra-rara, geralmente Y ou Gd, e são importantes devido às suas propriedades como alta resistividade, baixa perda dielétrica na região de micro-ondas (sendo muito utilizados para comunicação por micro-ondas [26]), baixa absorção na região de infravermelho, magnetização de saturação e temperatura de Curie ajustáveis [27].

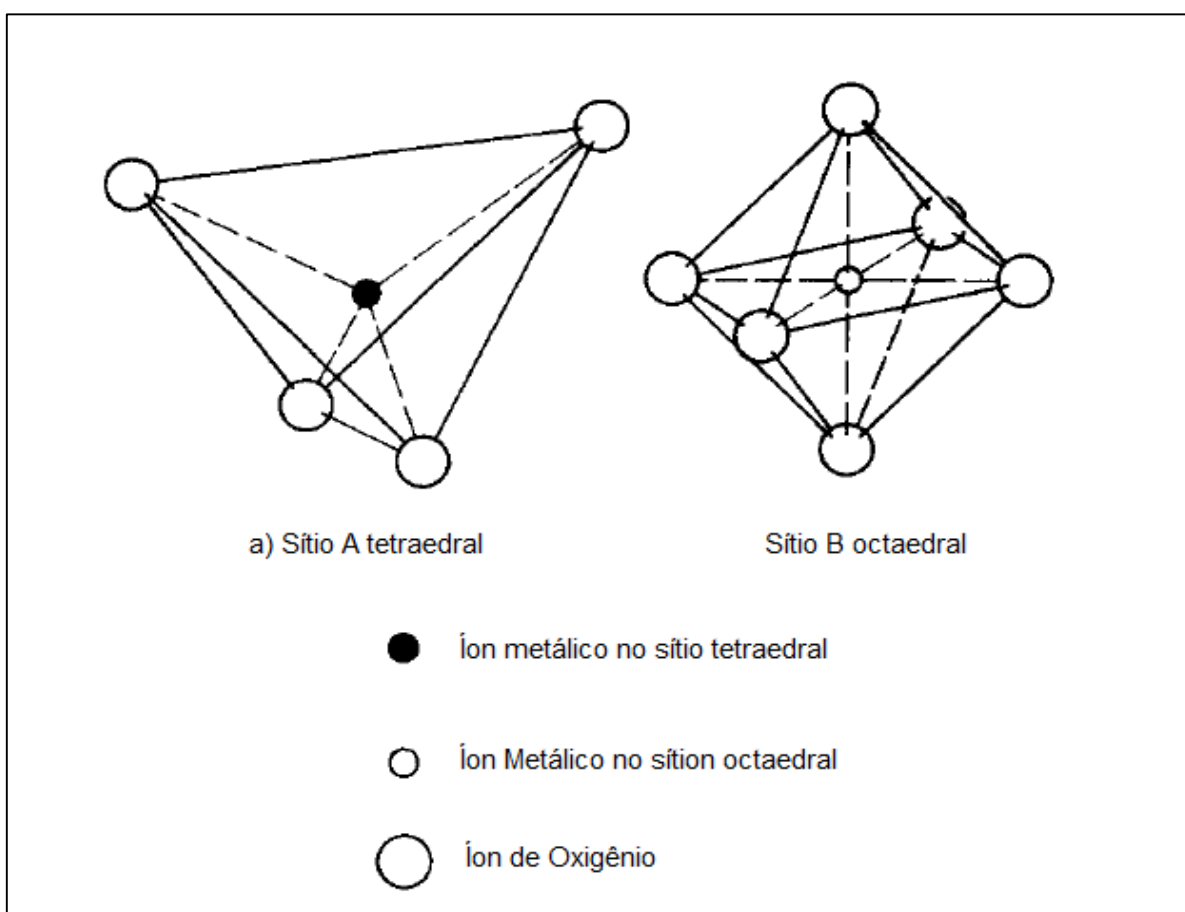


Figura 9- Representação esquemática dos sítios cristalográficos octaédrais (A) e tetraédrais (D) [11]

A fim de estudarmos algumas propriedades magnéticas do YIG, usaremos o modelo discutido na seção sobre sub-redes, onde vamos considerar os íons de Fe^{3+} ocupando dois sítios cristalográficos diferentes: sítios A- octaedrais (X) e D- tetraedrais (Y), como pode ser visualizado na figura 9.

Na figura 10 é mostrado o gráfico de magnetização total versus temperatura para o $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, para o conjunto de parâmetros mostrados no gráfico, onde vemos um bom acordo entre a curva calculada e a experimental. Para o Fe consideramos $g = 2$ e $J = 5/2$.

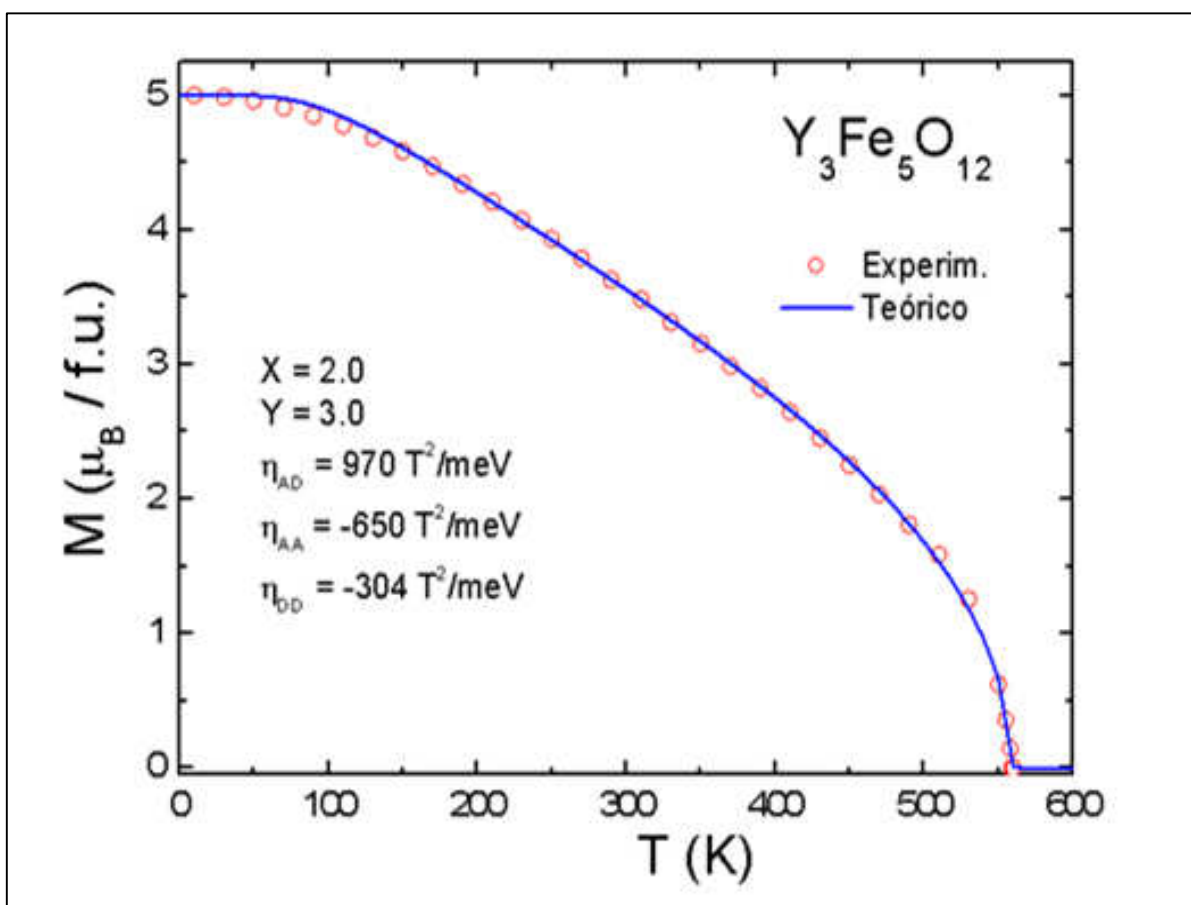


Figura 10- Curvas experimental e calculada de magnetização versus temperatura para o $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [28] [29].

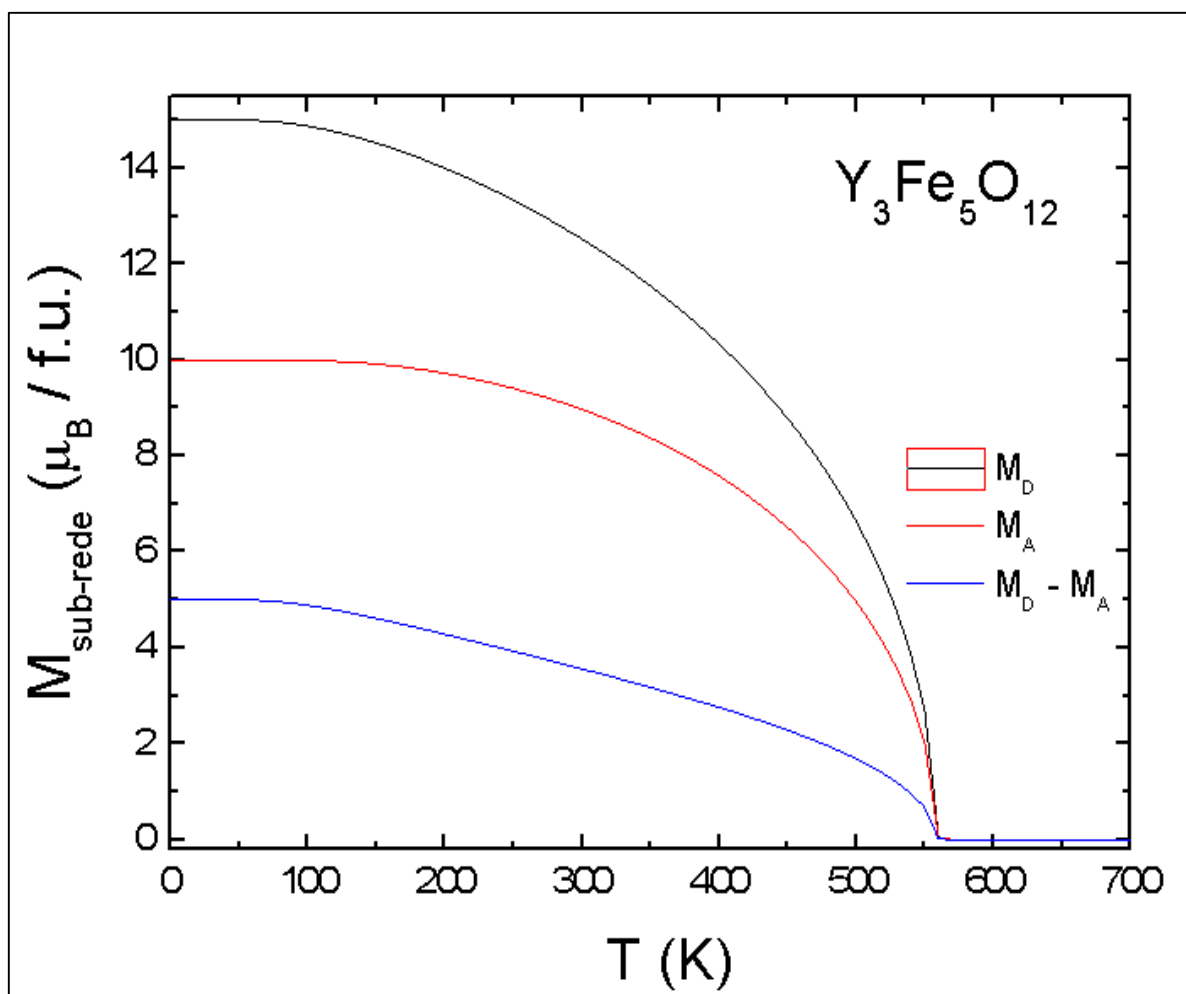


Figura 11- Curvas calculadas de magnetização por sub- rede versus temperatura para o $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Na figura 11 temos as curvas calculadas da magnetização por sub- rede para o $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ versus temperatura. Temos a magnetização para as duas sub-redes e também a magnetização resultante. Podemos perceber que a magnetização para a sub- rede D apresenta maiores valores, pois os sítios D possuem maior fração molar dos íons de ferro, contribuindo, assim, para maiores magnetizações nesta sub- rede (15 μ_B contra 10 μ_B).

Podemos considerar a fórmula $\text{Y}_3(\text{T}_{1-x}\text{Fe}_{2-x})(\text{T}_2\text{Fe}_{3-y})\text{O}_{12}$ para as substituições nos sítios A: octaédrais (X) e D: tetraédrais (Y).

Na figura 12 é mostrado o gráfico de magnetização total versus temperatura para o $Y_3(Sc_{0.25}Fe_{1.75})Fe_3O_{12}$, onde vemos também um ótimo acordo entre a curva calculada e a experimental, para os parâmetros dados na figura.

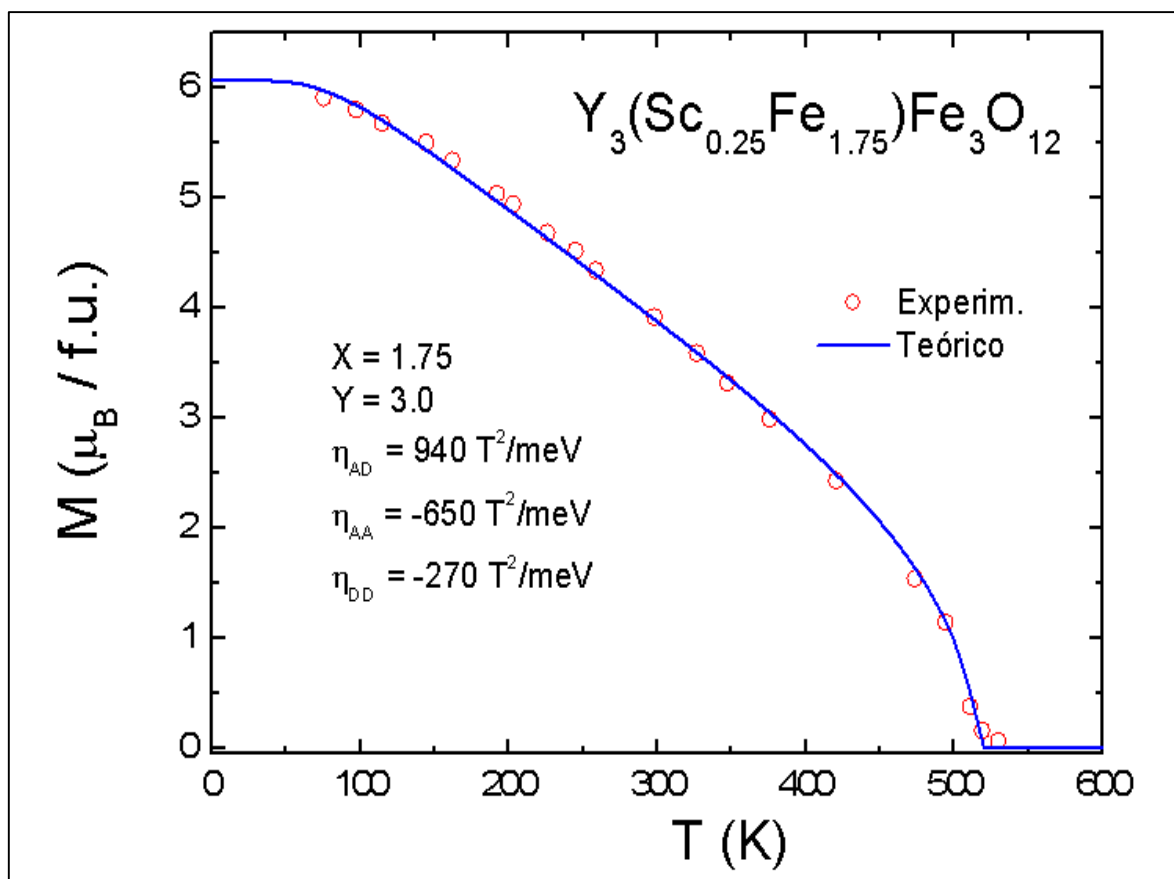


Figura 12- Curvas, calculada e experimental, de magnetização total versus temperatura para o $Y_3(Sc_{0.25}Fe_{1.75})Fe_3O_{12}$ [28] [29].

Neste caso, devido ao raio iônico do Sc^{3+} , temos substituições octaedrais puras. A mesma situação no caso de substituição com In^{3+} . Substituições tetraedrais puras acontecem, por exemplo, com Si e Ge [30].

Na figura 13 temos as curvas calculadas da magnetização por sub- rede para o $Y_3(Sc_{0.25}Fe_{1.75})Fe_3O_{12}$ versus temperatura. Temos a magnetização para as duas sub- redes, A e D, como também a magnetização resultante. Novamente, a magnetização para a sub- rede D apresenta maiores valores,

devido aos seus sítios possuírem maior fração molar dos íons de ferro, levando à maiores magnetizações na sub- rede.

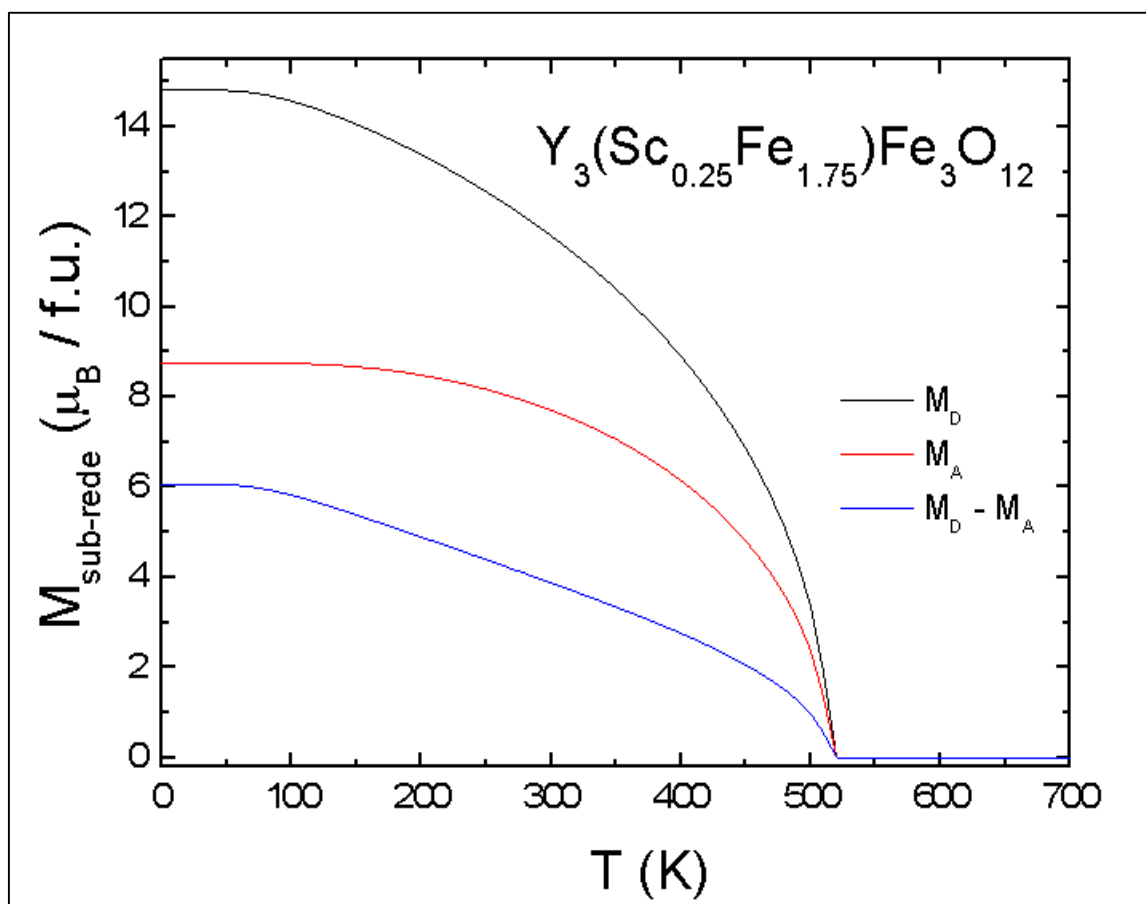


Figura 13- Curvas calculadas de magnetização por sub- rede versus temperatura para o $\text{Y}_3(\text{Sc}_{0.25}\text{Fe}_{1.75})\text{Fe}_3\text{O}_{12}$.

Observe-se a pequena diminuição da magnetização espontânea na sub-rede D por conta da diminuição das interações inter- rede ocasionados pela substituição nos sítios A. Evidentemente a diminuição observada para a sub-rede A é devida à substituição do íon magnético.

Vejamos agora a substituição parcial do sítio C (dodecaedral) por um íon de terra rara. Neste caso temos três sítios magnéticos.

A figura 14 apresenta as curvas calculadas de magnetização por sub-rede versus temperatura para o $(\text{Y}_{0.3}\text{Gd}_{2.7})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, considerando agora três sub-redes. Os sítios D e A, e D e C acoplam-se antiferromagneticamente, e os sítios

A e C, acoplam-se ferromagneticamente. As magnetizações nas sub-redes diminuem porém com perfis diferentes. É de destacar a dominância da sub-rede C na região de baixas temperaturas, especialmente devido ao maior momento magnético do Gadolínio (7/2).

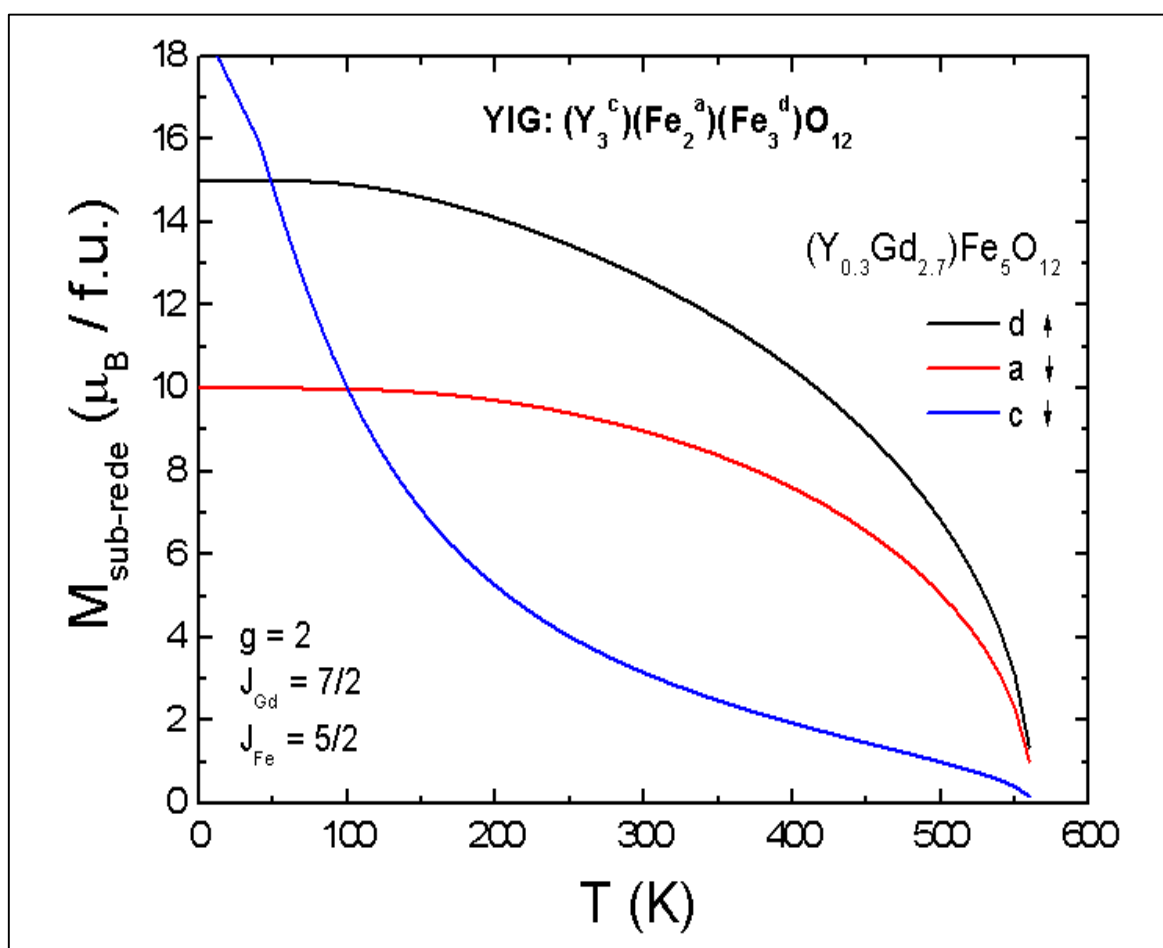


Figura 14- Curvas calculadas de magnetização por sub-rede versus temperatura para o $(Y_{0.3}Gd_{2.7})Fe_5O_{12}$.

Da mesma forma temos as curvas da figura 15, para o composto $(Y_{1.5}Gd_{1.5})(Al_{0.5}Fe_{4.5})O_{12}$, porém com valores menores para a magnetização por causa das substituições no sítio do Fe.

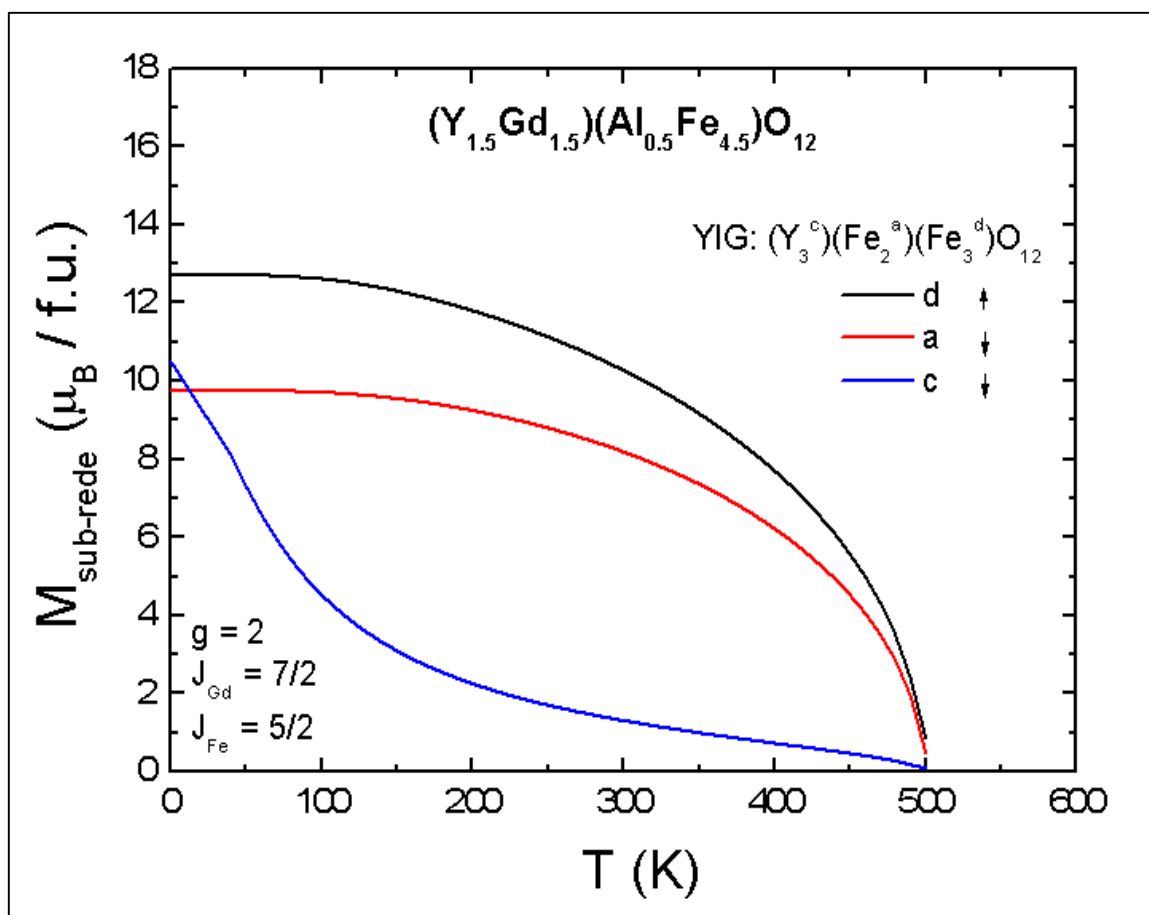


Figura 15- Curvas calculadas de magnetização por sub- rede versus temperatura para o $(Y_{1.5}Gd_{1.5})(Al_{0.5}Fe_{4.5})O_{12}$.

Neste caso, o Al^{3+} substitui ambos os sítios a e d. Podemos escrever a fórmula geral $(Y_zGd_{3-z})(T1_xFe_{2-x})O(T2_yFe_{3-y})_TO_{12}$ com X e Y correspondentes às substituições por fórmula unitária octaedrais (sítios A) e tetraedrais (sítios B), respectivamente. No caso de $Al_{0.5}$, teremos $2 - X + 3 - Y = 4,5$, de onde $X + Y = 0,5$. A fração X/Y pode ser deduzida mediante espectroscopia Mössbauer [31] ou reajustes dos parâmetros de troca [28].

Neste último trabalho foram reportadas as primeiras duas linhas de dados na tabela 4, abaixo.

X + Y	X	Y
0,33	0,015	0,315
1	0,15	0,85
0,5	0,049	0,451

Tabela 4- Valores possíveis de X e Y, obtidos de acordo com a referência [28]

Mediante interpolação, deduzimos os valores para X e Y, no caso $X + Y = 0,5$.

Na figura 16, temos as curvas calculadas de magnetização total versus temperatura para o $(Y_{1.5}Gd_{1.5})(Al_{0.5}Fe_{4.5})O_{12}$ e para o $(Y_{0.3}Gd_{2.7})Fe_5O_{12}$.

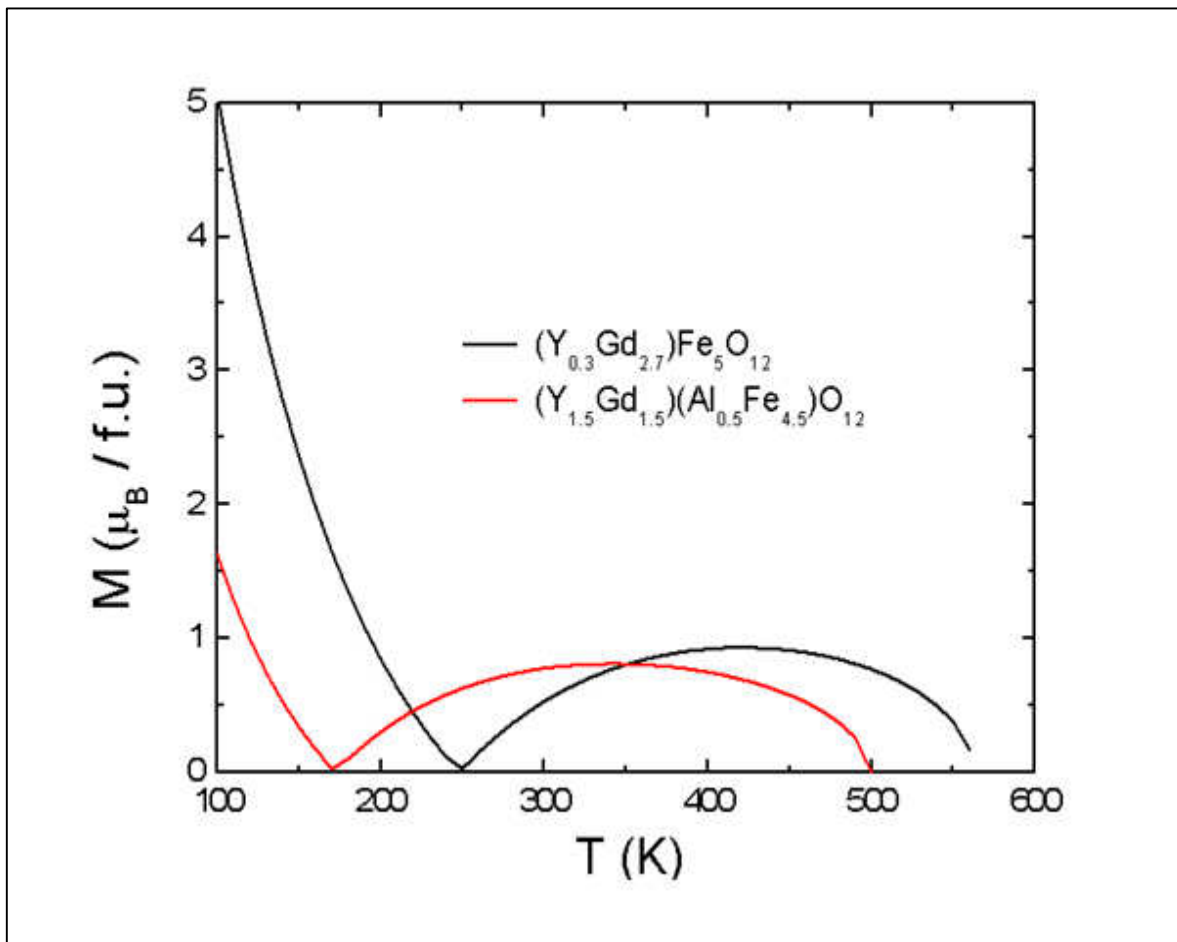


Figura 16- Curvas calculadas de magnetização total versus temperatura para o $(Y_{1.5}Gd_{1.5})(Al_{0.5}Fe_{4.5})O_{12}$ e para o $(Y_{0.3}Gd_{2.7})Fe_5O_{12}$.

Percebemos que há uma temperatura para a qual a magnetização é nula, e não é a temperatura de transição. Esta é a chamada **temperatura de compensação** e é devida ao fato de as magnetizações das sub-redes se compensarem, ou se anularem, levando a um valor nulo de magnetização total.

Limitamos nosso estudo ao caso de substituições suficientemente baixas de forma que efeitos de “canting” possam ser ignorados. Tal efeito se refere à gradual perda de alinhamento dos momentos magnéticos locais na vizinhança das substituições não magnéticas.

5.4- Magnetos Moleculares

Os magnetos moleculares foram descobertos em 1952 através da observação de presença de magnetismo em um dímero de Cu (acetato de cobre monohidratado) [32]. De uma forma geral, podem ser definidos como cadeias compostas de pequenos agrupamentos de spins (ou seja, *clusters*) que possuem uma grande variedade morfológica e de interação de troca. No interior dos clusters, os spins interagem fortemente, mas há uma fraca interação entre os clusters [10]

Os magnetos moleculares são formados por **blocos de construção** moleculares discretos, apresentando-se na forma de uma molécula isolada (1D), cadeias de moléculas (1D), superfícies (2D) ou redes tridimensionais (3D). Com um conhecimento em química de coordenação e química orgânica, onde radicais e também moléculas são utilizados com a possibilidade de coordenação com metais de transição. É possível manipular, por exemplo, as propriedades mecânicas e ópticas, apenas retirando ou adicionando grupos químicos.

Nos materiais clássicos, ou magnetos clássicos, como por exemplo os metais, óxidos e ligas metálicas, sabemos que a origem da magnetização está nos elétrons *d* ou *f* (desemparelhados) com acoplamento tridimensional. Já os magnetos moleculares podem possuir íons ou átomos metálicos, ou não, e consequentemente as propriedades magnéticas podem ser oriundas exclusivamente dos elétrons *p*.

Dentre outras características, o magnetismo molecular apresenta interações de curto alcance, diretas ou indiretas, baixa densidade, flexibilidade mecânica, baixa temperatura de processamento, ajuste de propriedades por meio de química orgânica, solubilidade, baixa contaminação do ambiente, compatibilidade com polímeros para compósitos, biocompatibilidade, alta susceptibilidade magnética, altas magnetizações, alta magnetização remanente, baixa anisotropia magnética e transparência. Desta forma, são várias as possibilidades de aplicações destes materiais magnéticos baseados em moléculas, onde pode-se citar a refrigeração magnética, implantes médicos, dispositivos acústicos, dispositivos de informação e telecomunicação, motores e geradores elétricos [33].

Neste trabalho, vamos estudar uma classe especial de magnetos moleculares: os *Prussian Blue Analogs* (tipo azul prussiano) – PBA. Estes são materiais que despertam bastante interesse científico por apresentarem uma estrutura cfc (que facilita o entendimento das interações de troca neles presente), e também por exibirem tanto ferromagnetismo como ferrimagnetismo, a depender de quais tipos de íons metálicos são adicionados.

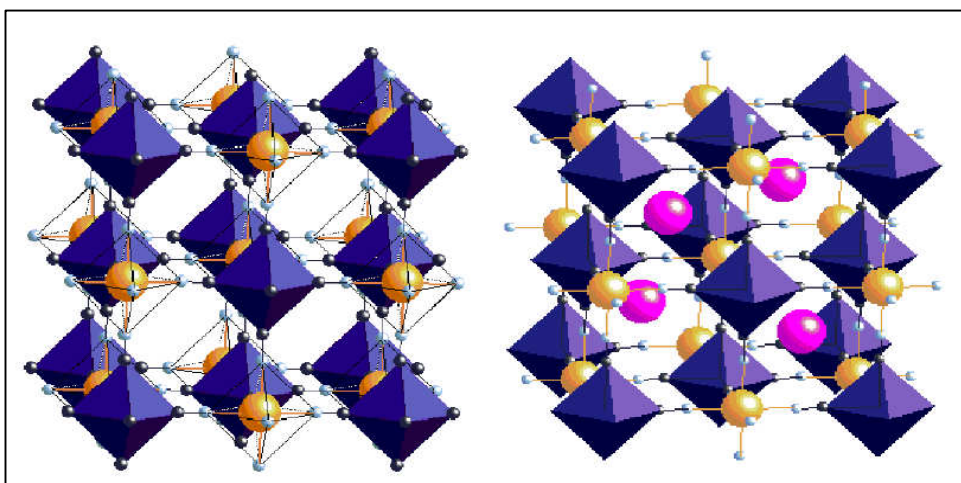


Figura 17- Estruturas cfc tipo azul prussiano: a) $A^{III}[B^{III}(CN)_6]$; b) $CsA^{III}[B^{III}(CN)_6]$ [34].

A figura 17 mostra dois exemplos de duas estruturas PBA. Suas células unitárias formam oito octantes, havendo dois tipos de sítios metálicos octaédricos, onde os sítios com coordenação C6 possuem fortes ligações, e os sítios N6 possuem fracas ligações.

O PBA estudado é o composto $(Ni_xMn_{1-x})_{1.5}[Cr(CN)_6]$. Para a sua modelagem, o sistema foi colocado sob a forma $(A_xB_{1-x})_yC$. Os íons A e B estão aleatoriamente distribuídos numa rede cúbica de face centrada. A interação entre os íons magnéticos vizinhos mais próximos A e C é ferromagnética ($\eta_{AC} > 0$), e a interação entre os íons magnéticos vizinhos mais próximos B e C é antiferromagnética ($\eta_{BC} < 0$). A interação entre A e B é desconsiderada, pois estes íons encontram-se dispostos alternadamente com o íon C.

A magnetização total do sistema é dada por:

$$M = M_A + M_B + M_C \quad (5.2)$$

$$M = g\mu_B [yx\langle S_A^Z \rangle + y(1-x)\langle S_B^Z \rangle + \langle S_C^Z \rangle] \quad (5.3)$$

Computamos algumas curvas de magnetização total e por sub- rede versus temperatura para algumas variações na concentração de Ni, no composto $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [32] [35], que nos dão informações sobre as propriedades magnéticas do sistema.

Alguns parâmetros foram considerados para a modelagem. Os parâmetros de troca entre Ni e Cr é $\eta_{AC} = 414.1 \text{ T}^2/\text{meV}$, e entre Mn e Cr é $\eta_{BC} = -184.2 \frac{\text{T}^2}{\text{meV}}$; os números quânticos de spin $S_{\text{Ni}} = 1$, $S_{\text{Cr}} = 3/2$ e $S_{\text{Mn}} = 5/2$; e os fatores de Landé $g_{\text{Ni}} = g_{\text{Cr}} = g_{\text{Mn}} = 2$. Estes valores foram utilizados na obtenção de todas as curvas desta seção.

Na figura 18, temos as curvas de magnetização por sub- rede versus temperatura. Utilizamos o valor $x = 1$ onde, temos apenas a contribuição, à magnetização, das sub- redes do Cr e do Ni, pois pela estequiometria, a condição $x = 1$ leva a zero íons de Mn.

Como foi dito anteriormente, a interação que se dá entre os íons Ni e Cr é ferromagnética, evidenciado pela constante de troca positiva, e isso é observado no perfil das curvas dadas na figura 18, pois são curvas típicas de materiais ferromagnéticos, onde a magnetização vai diminuindo com o aumento da temperatura até chegar em uma transição de fase magnética que acontece em $T_c = 72 \text{ K}$, aproximadamente. O valor da magnetização de saturação encontrado é de $3\mu_B$, pois ambos possuem o mesmo momento magnético.

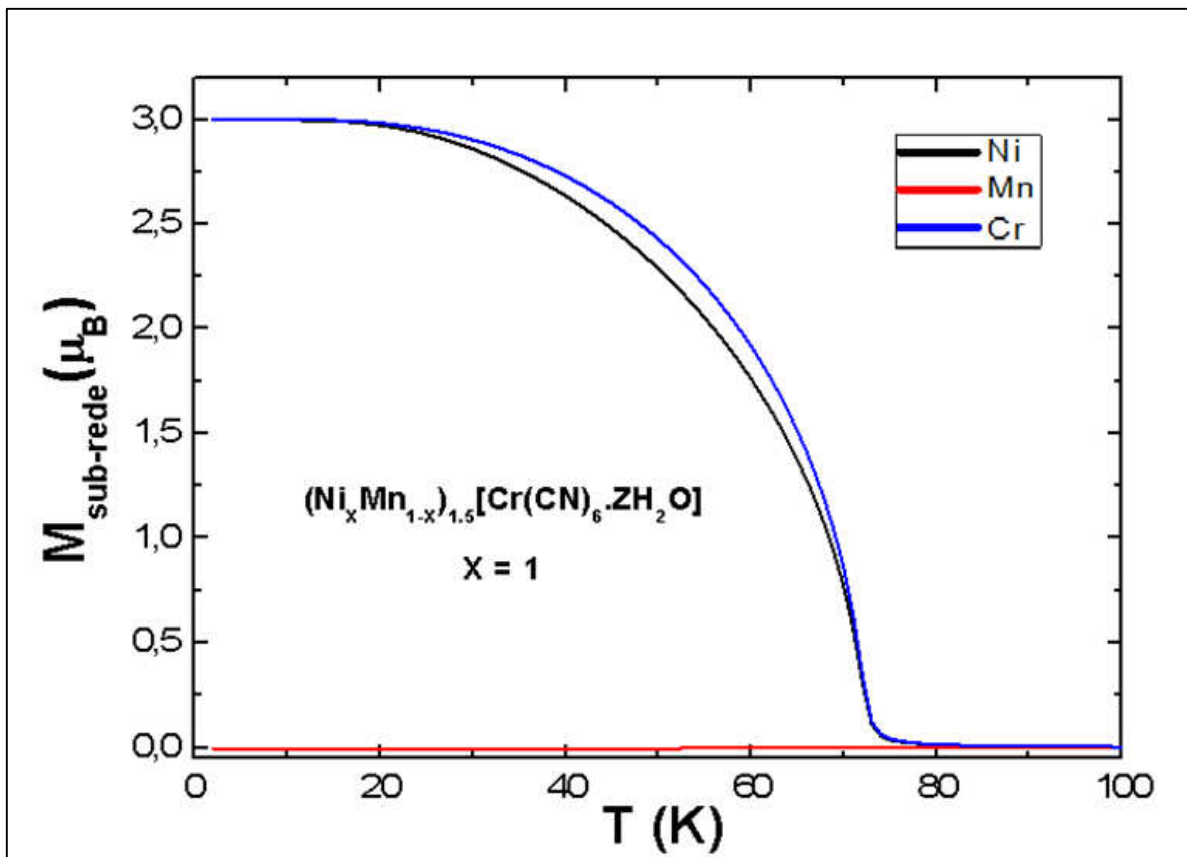


Figura 18- Curvas $M \times T$ por sub- rede para $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [32] para $x = 1$; $g_{\text{Ni}} = g_{\text{Cr}} = g_{\text{Mn}} = 2$; $S_{\text{Ni}} = 1$, $S_{\text{Cr}} = 3/2$ e $S_{\text{Mn}} = 5/2$; $\eta_{\text{AC}} = 414.1 \text{ T}^2/\text{meV}$ $\eta_{\text{BC}} = -184.2 \text{ T}^2/\text{meV}$.

Na figura 19 temos as curvas de $M \times T$ por sub- rede, com $x = 0$ para o composto $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$. Agora temos apenas a contribuição, à magnetização, das sub- redes do Cr e do Mn, pois pela estequiometria, a condição $x = 0$ leva a zero íons de Ni.

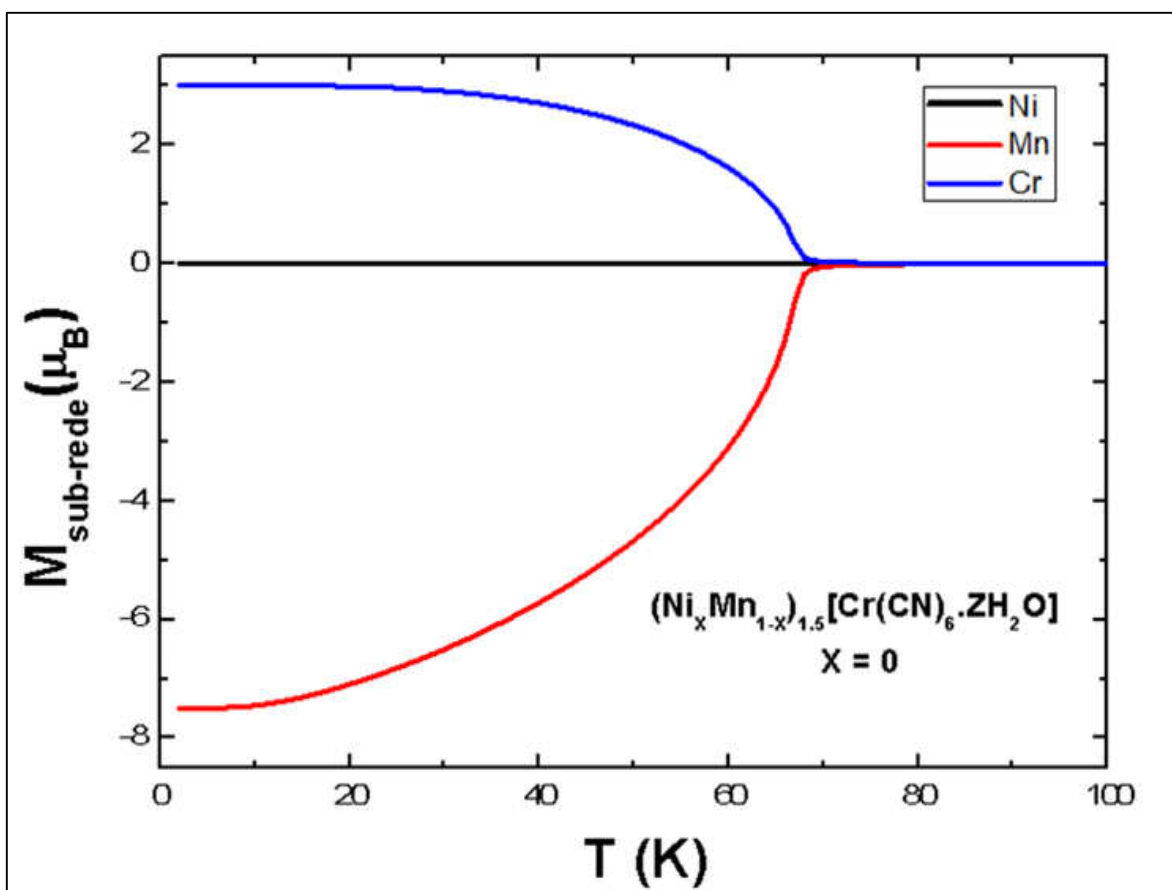


Figura 19- Curvas $M \times T$ por sub- rede para $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [32] para $x = 0$; $g_{\text{Ni}} = g_{\text{Cr}} = g_{\text{Mn}} = 2$; $S_{\text{Ni}} = 1$, $S_{\text{Cr}} = 3/2$ e $S_{\text{Mn}} = 5/2$; $\eta_{\text{AC}} = 414.1 \text{ T}^2/\text{meV}$ e $\eta_{\text{BC}} = -184.2 \text{ T}^2/\text{meV}$.

A interação que se dá entre os íons Mn e Cr é antiferromagnética, evidenciado pela constante de troca negativa, e isso é observado no perfil das curvas obtidas, pois são tipicamente de materiais antiferromagnéticos, ou seja, duas sub- redes com orientações opostas, onde a magnetização vai diminuindo com o aumento da temperatura, em cada sub- rede, com transição ocorrendo em $T_c = 67 \text{ K}$, aproximadamente. O valor da magnetização de saturação encontrado é de $3\mu_B$ para a sub-rede do Cr e $7,5\mu_B$ para a sub-rede do Mn, em módulo. Como o Cr tem um maior momento magnético, ele apresenta um valor maior para a magnetização de saturação em relação ao Mn.

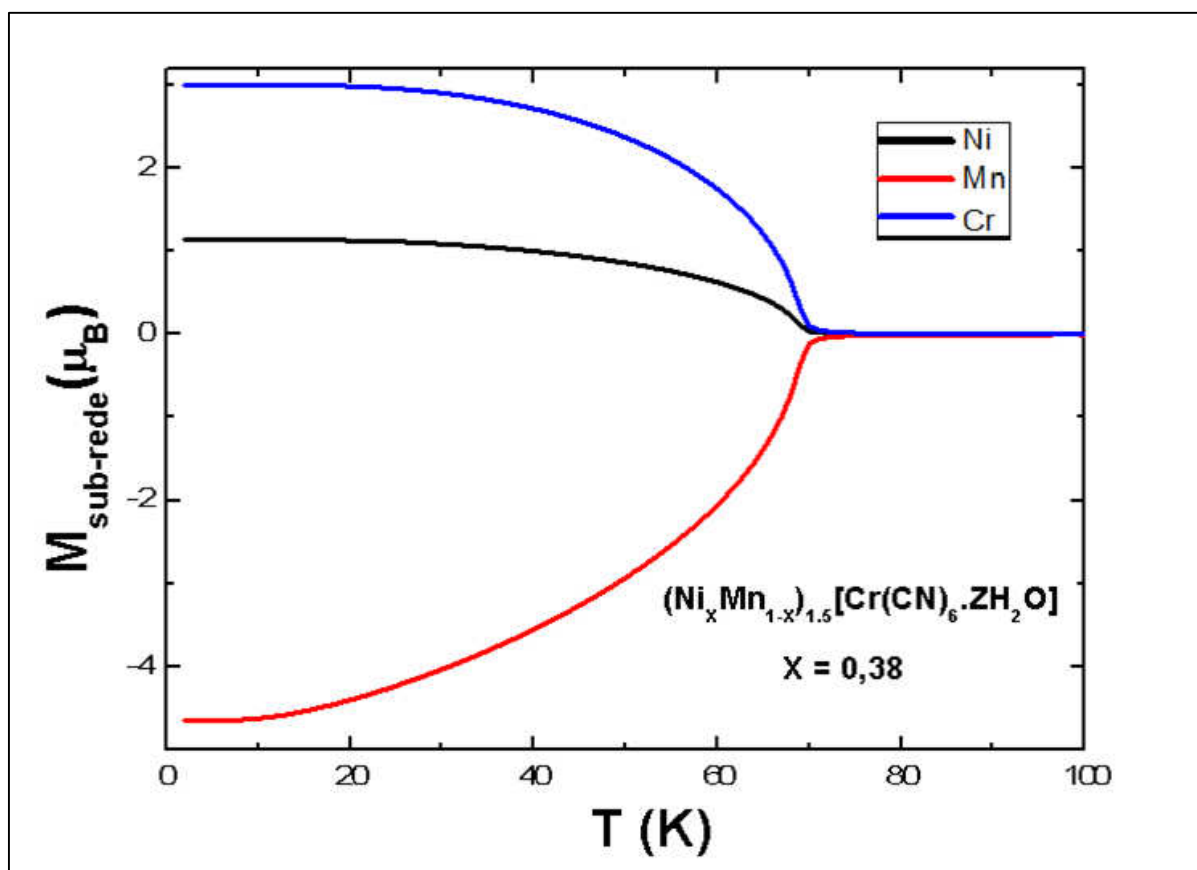


Figura 20- Curvas $M \times T$ por sub- rede para $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [32] para $x = 0,38$; $g_{\text{Ni}} = g_{\text{Cr}} = g_{\text{Mn}} = 2$; $S_{\text{Ni}} = 1$, $S_{\text{Cr}} = 3/2$ e $S_{\text{Mn}} = 5/2$; $\eta_{\text{AC}} = 414.1 \text{ T}^2/\text{meV}$ e $\eta_{\text{BC}} = -184.2 \text{ T}^2/\text{meV}$.

Na figura 20, temos as curvas de $M \times T$ por sub- rede, com $x = 0,38$ para o composto $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$. Agora, todas as três sub- redes contribuem à magnetização, como pode ser observado.

Percebe-se o comportamento ferromagnético entre as sub- redes do Ni e Cr, o caráter antiferromagnético entre as sub- redes do Mn e Cr, onde a magnetização em cada sub- rede vai diminuindo com o aumento da temperatura, até a transição em $T_C = 72 \text{ K}$, aproximadamente.

Neste caso, percebemos que houve uma diminuição da magnetização de saturação nas sub- redes do Ni e Mn, sendo, em módulo, $1,14\mu_B$ e $4,7\mu_B$, aproximadamente, com o Cr mantendo seu valor de íon livre $3\mu_B$. Isto se deve ao fato de que agora as três sub-redes estão contribuindo e há uma maior interação entre os spins, tanto inter- como intra- sub- rede.

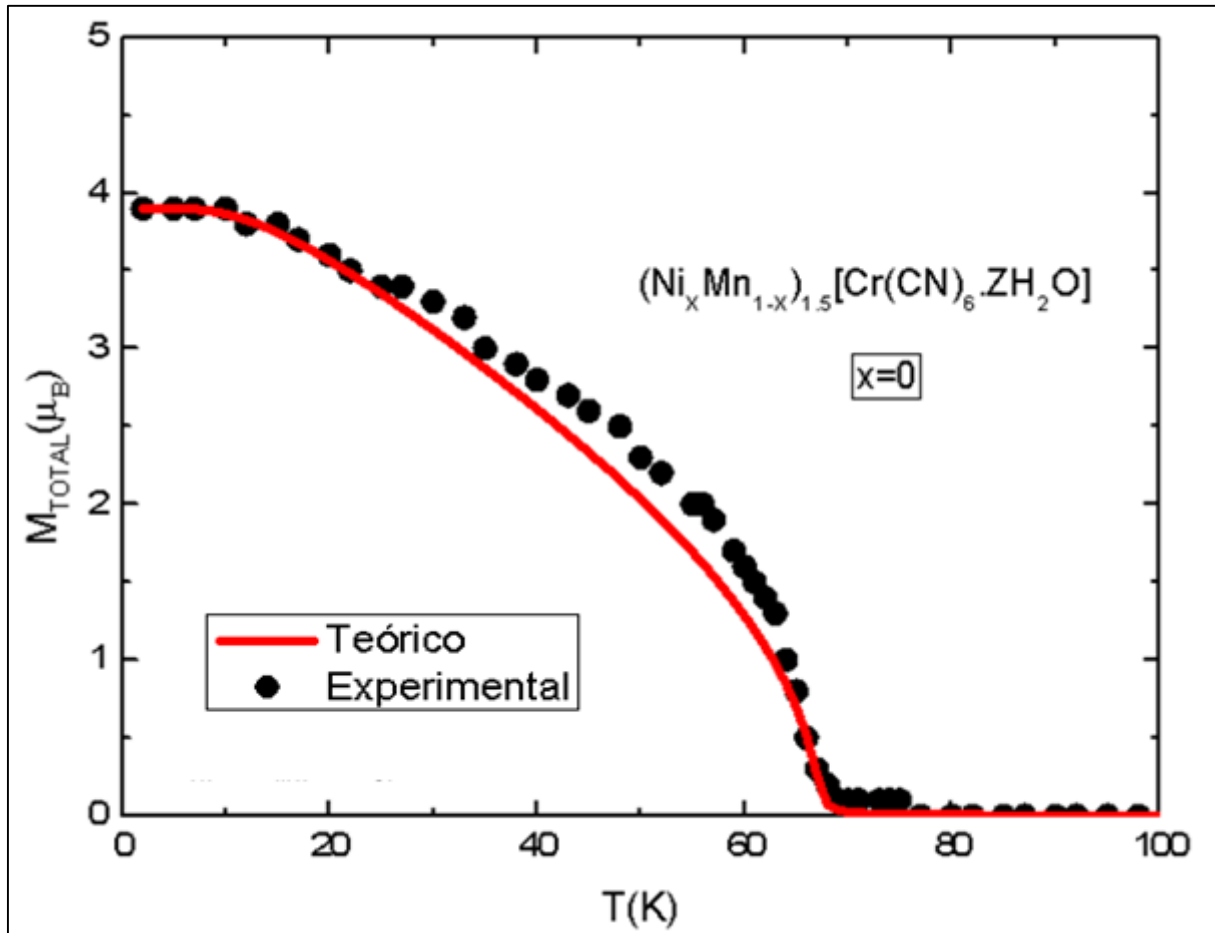


Figura 21- Curvas M x T total teórica e experimental [32] [35] para $(Ni_x Mn_{1-x})_{1.5} [Cr(CN)_6]$ para $x=0$; $g_{Ni} = g_{Cr} = g_{Mn} = 2$; $S_{Ni} = 1$, $S_{Cr} = 3/2$ e $S_{Mn} = 5/2$; $\eta_{AC} = 414.1 \text{ T}^2/\text{meV}$ e $\eta_{BC} = -184.2 \text{ T}^2/\text{meV}$.

Na figura 21 temos as curvas de M x T total, teórica e experimental [35], para $(Ni_x Mn_{1-x})_{1.5} [Cr(CN)_6]$ com $x = 0$.

Percebemos um bom acordo entre as curvas teórica e experimental, novamente, evidenciando a eficácia do programa em modelar o sistema estudado.

Na figura 22 temos as curvas $M \times T$ total para o caso em que $x = 0,38$ para o composto $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{ZnH}_2\text{O}$.

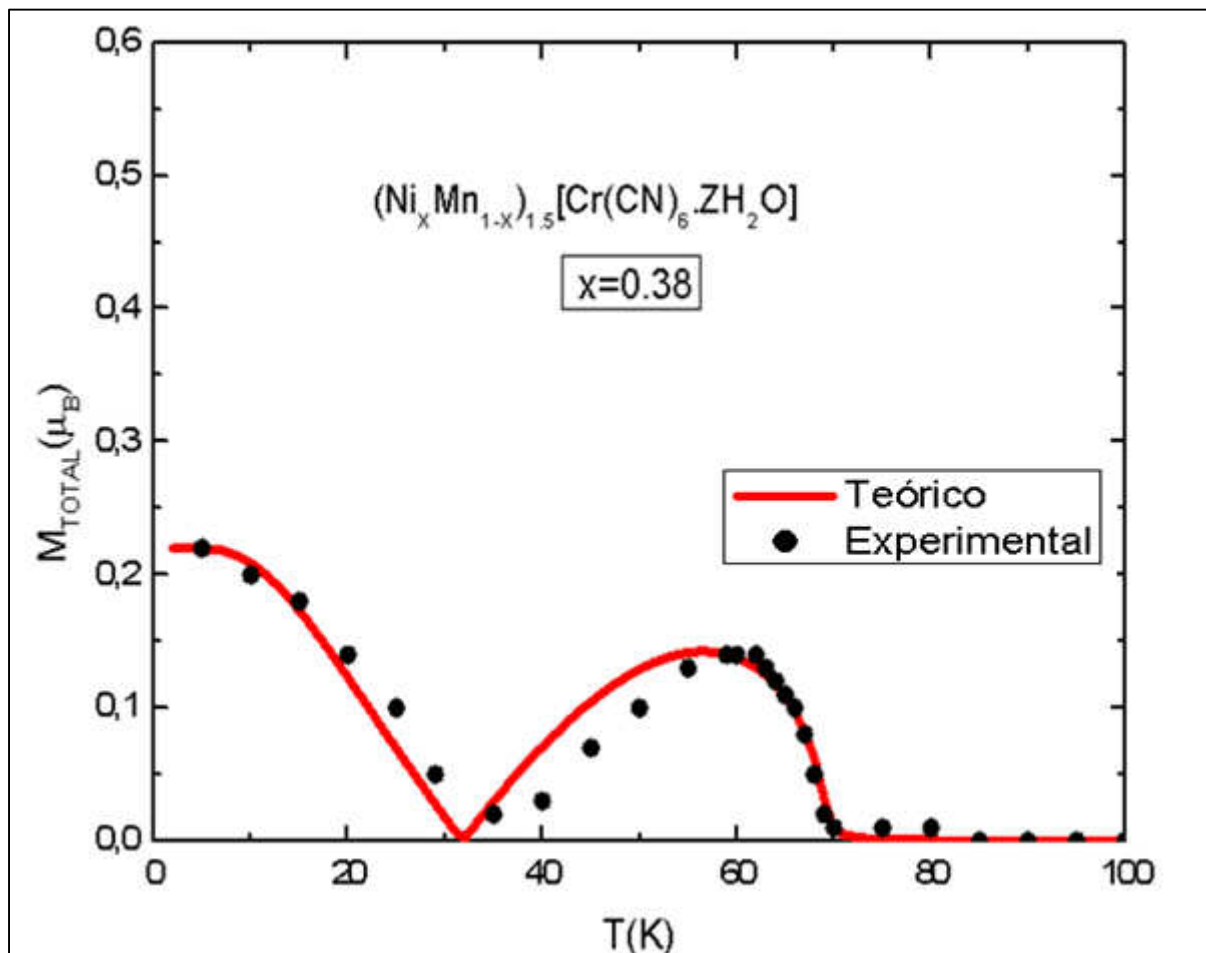


Figura 22- Curvas $M \times T$ total teórica e experimental para $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [32] [35] para $x=0,38$; $g_{\text{Ni}} = g_{\text{Cr}} = g_{\text{Mn}} = 2$; $S_{\text{Ni}} = 1$, $S_{\text{Cr}} = 3/2$ e $S_{\text{Mn}} = 5/2$; $\eta_{\text{AC}} = 414.1 \text{ T}^2/\text{meV}$ e $\eta_{\text{BC}} = -184.2 \text{ T}^2/\text{meV}$.

Nota-se que abaixo da temperatura de transição, em torno de $T_c = 72 \text{ K}$, há outra temperatura em que a magnetização se torna nula (temperatura de compensação), e ocorre em aproximadamente $T = 32 \text{ K}$.

Tal temperatura de compensação não é exclusividade de arranjos com três sub-redes ou mais. De fato, duas sub-redes com evoluções térmicas peculiares podem dar lugar a uma temperatura de compensação também.

Percebe-se um ótimo acordo entre a curva experimental e a curva teórica calculada com o nosso programa, evidenciando novamente a eficácia do mesmo em modelar o sistema estudado.

Na figura 23 temos as curvas de $M \times T$ total, teórica e experimental, para $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ com $x = 1$.

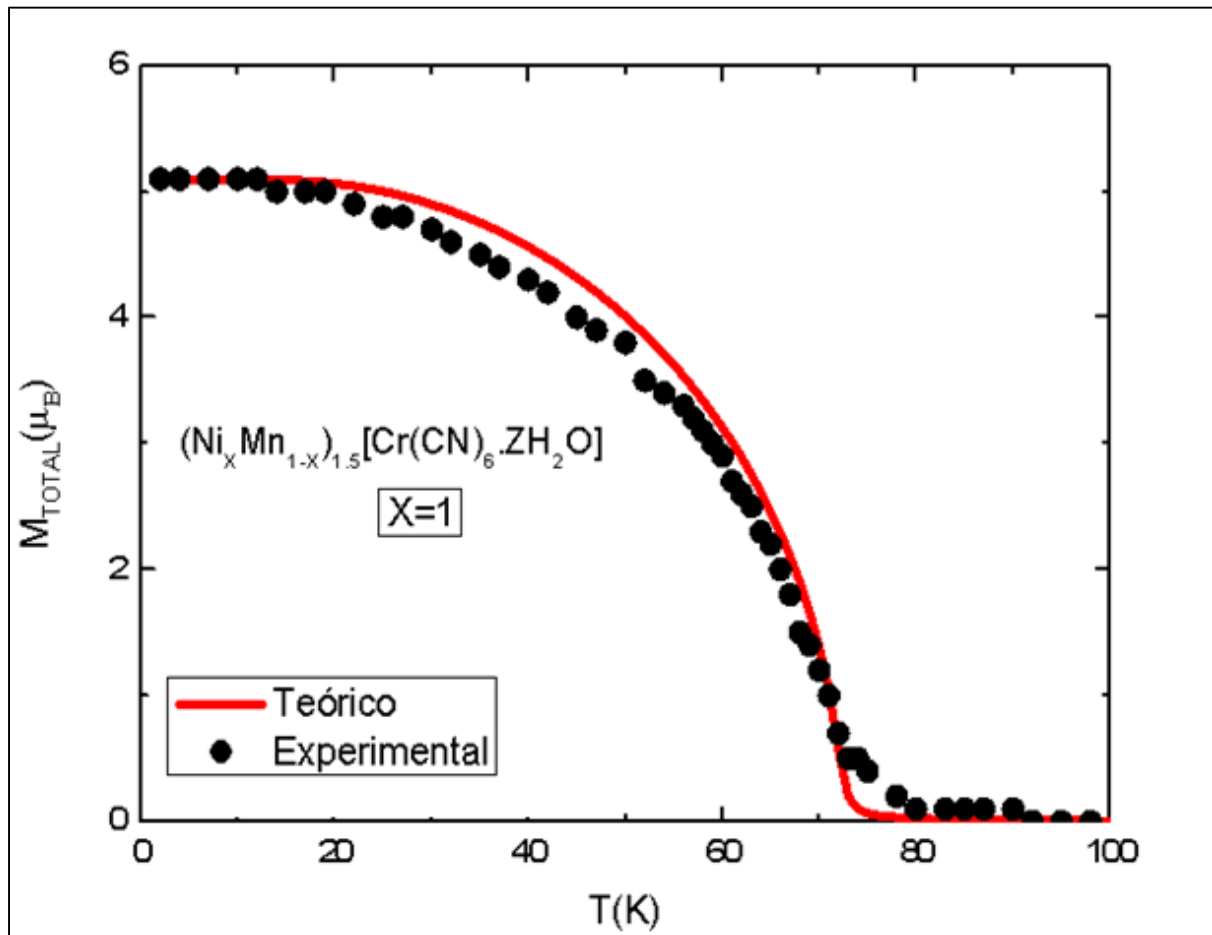


Figura 23- Curvas de $M \times T$ total, teórica e experimental, para o composto $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [32] [35] com $x = 1$; $g_{\text{Ni}} = g_{\text{Cr}} = g_{\text{Mn}} = 2$; $S_{\text{Ni}} = 1$, $S_{\text{Cr}} = 3/2$ e $S_{\text{Mn}} = 5/2$; $\eta_{\text{AC}} = 414.1 \text{ T}^2/\text{meV}$ e $\eta_{\text{BC}} = -184.2 \text{ T}^2/\text{meV}$.

Percebemos, novamente, um bom acordo entre as curvas teórica e experimental.

A magnetização para $x = 1$ exibe maiores valores do que para $x = 0$. Isto se deve ao fato de que, para $x = 0$, há um acoplamento antiferromagnético entre as sub-redes, e para $x = 1$, o acoplamento existente é ferromagnético, logo exibirá maiores valores para a magnetização. A intensidade dos acoplamentos é refletida nas temperaturas de transição.

5.5- Composto LiFe_2O_4

O composto LiFe_2O_4 faz parte da família das ferritas do tipo spinel, de fórmula geral AFe_2O_4 ($\text{A}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ etc) [36].

O modelo utilizado para descrever algumas propriedades magnéticas deste sistema é constituído por duas sub-redes, A e B, que se acoplam antiferromagneticamente e sua magnetização é dada da seguinte forma:

$$M = xM_A + yM_B \quad (5.4)$$

Onde x e y são frações molares dos íons magnéticos. Como este sistema apresenta apenas um tipo de íon magnético, uma parte destes íons ficará na sub-rede A, e o restante, na outra sub-rede B.

O tratamento teórico segue o que foi expresso na seção sobre a descrição do modelo de sub-redes. Para sua implementação é útil observar os primeiros vizinhos de cada tipo de sítio.

A estrutura spinel é composta por grandes íons de oxigênio formando uma rede cfc, onde 32 sítios octaédricos (sítios rodeados por 6 íons de oxigênio) e 64 sítios tetraédricos (sítios rodeados por 4 íons de oxigênio). Entretanto, somente 8 dos sítios tetraédricos e somente 16 dos sítios octaédricos são referidos para os sítios A e B respectivamente.

Na figura 24 temos a representação esquemática da estrutura spinel e podemos observar as interações entre os primeiros vizinhos intra- e inter-sub-redes [37].

Existem, por exemplo, quatro vizinhos A e doze vizinhos B para um íon magnético A. Entretanto, existem seis vizinhos A e seis vizinhos B para um íon magnético B.

Pode-se analisar esta estrutura spinel dividindo a célula unitária em oito cubos, e considerando dois octantes de uma célula unitária.

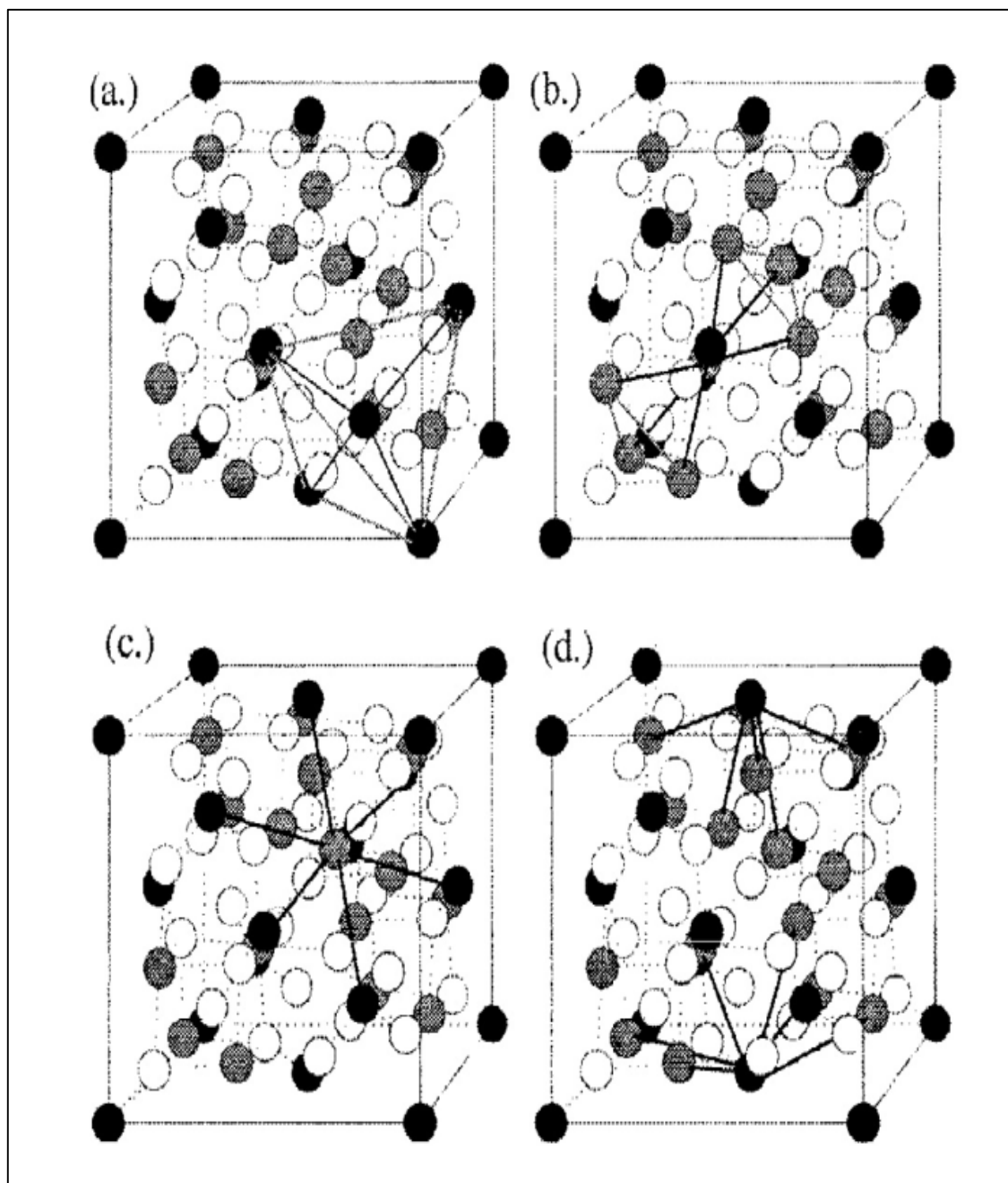


Figura 24- Representação esquemática da estrutura spinel, onde tem-se: a) interação entre os primeiros vizinhos A-A; b) interação entre os primeiros vizinhos B-B; c) interação entre os primeiros vizinhos B-A; d) interação entre os primeiros vizinhos A-B. (Sítios A= bolinhas pretas; sítios B= bolinhas cinzas; oxigênio= bolinhas brancas) [37].

Podemos ver na figura 25 [38] que o íon do metal A é tetraedricamente coordenado, enquanto que B é octaédricamente coordenado. O grupo de simetria T_d é evidenciado pelas regiões sombreadas.

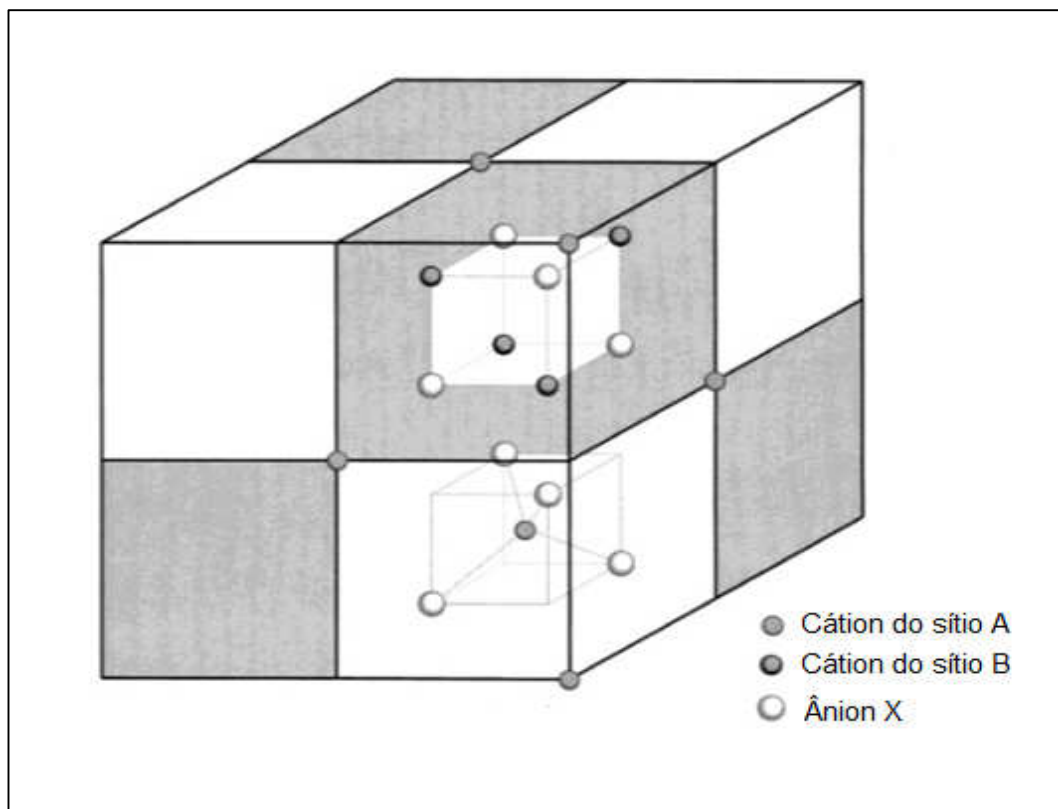


Figura 25- Células unitárias primitivas tetragonal e convencional cúbica da estrutura spinel. A célula primitiva é composta de dois octantes da célula unitária cúbica. Na figura, apenas as posições dos átomos da célula primitiva são representadas [38].

Na figura 26, temos as curvas teórica e experimental da magnetização total versus temperatura para o composto $\text{Li}^{+0.55}\text{Fe}^{3+2.45}\text{O}^{2-4}$ com $x = 1,00$ e $y = 1,45$.

Neste caso consideramos três interações de troca: entre íons A - A do tipo AFM com intensidade $1370,3 \text{ T}^2 / \text{meV}$; entre íons B-B do tipo AFM com intensidade $558,3 \text{ T}^2 / \text{meV}$ e finalmente entre íons A-B do tipo FM com intensidade $2537,6 \text{ T}^2 / \text{meV}$.

Se X e Y correspondem às populações dos sítios A e B, respectivamente, então a magnetização espontânea será $yM_B - xM_A$. Com $M_A = M_B = gJ = 5\mu_B$, se a magnetização espontânea experimental é $2,25 \mu_B$, então $(X - Y) = 2,25/5 = 0,45$. Assim, da estequiometria $(X + Y) = 2,45$ tem-se que $X = 1$ e $Y = 1,45$.

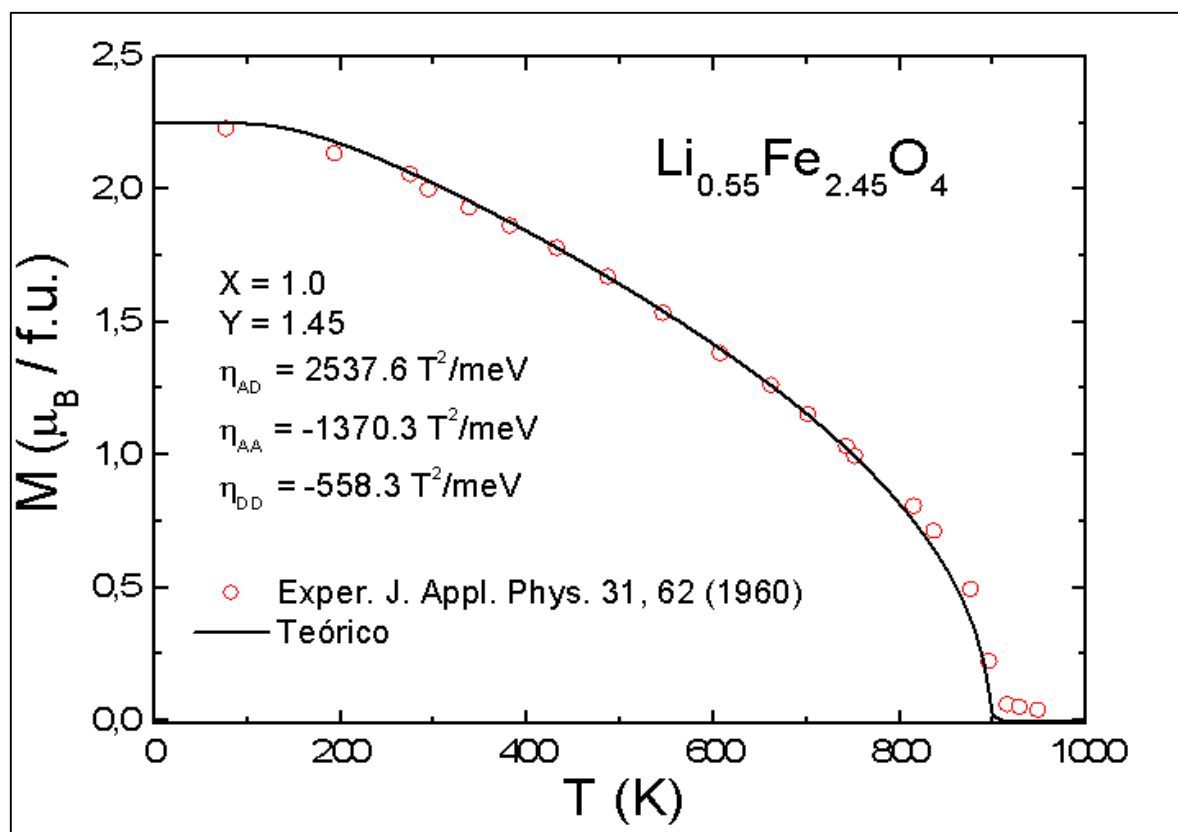


Figura 26- Curvas de magnetização calculada e experimental [39] versus temperatura para o composto $\text{Li}^{+}_{0.55}\text{Fe}^{3+}_{2.45}\text{O}^{2-}_4$.

Percebemos um ótimo acordo da curva calculada com o obtido experimentalmente [39].

Na figura 27 temos as curvas de magnetização por sub- rede versus temperatura para o composto $\text{Li}^{+}_{0.55}\text{Fe}^{3+}_{2.45}\text{O}^{2-}_4$. O modelo para esse composto considera as frações dos íons magnéticos divididos entre um sítio octaédrico e um sítio tetraédrico, e podemos perceber através das curvas, que a magnetização é maior na sub- rede octaédrica (sítio B) o que pode ser explicado pelo fato deste sítio possuir maior fração de íons magnéticos (note que $\eta_{BB} < \eta_{AA}$).

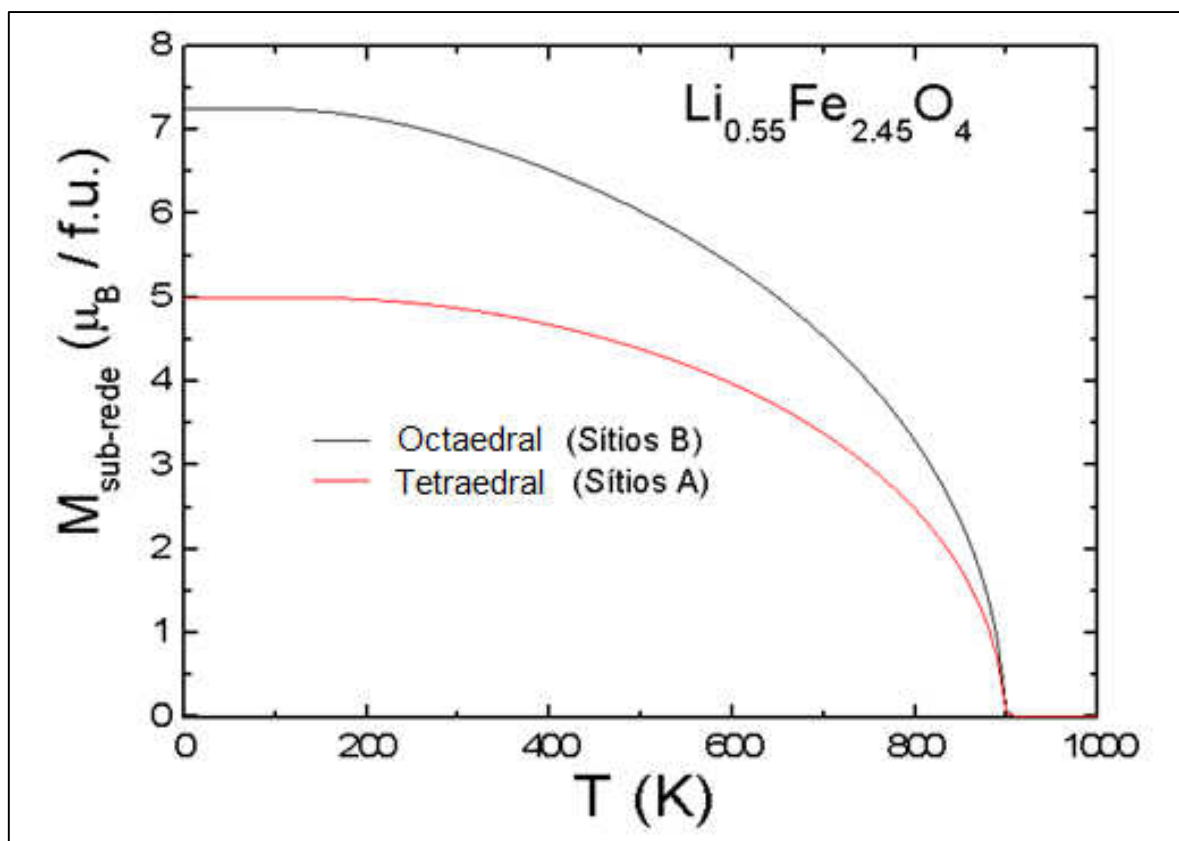


Figura 27- Curvas de magnetização por sub- rede versus temperatura para o composto $\text{Li}^{+0.55}\text{Fe}^{3+2.45}\text{O}^{2-4}$.

6- CONCLUSÕES

Os programas computacionais desenvolvidos em Fortran foram testados em diferentes sistemas com resultados excelentes. Em seguida, modelamos sistemas rígidos usando duas e três sub- redes e obtivemos o comportamento térmico de cada uma delas assim como do sistema total. No modelo, os tipos de interação relevantes considerados foram: campo cristalino, efeito Zeeman, troca tipo RKKY e supertroca.

Dentro do contexto de sub- redes, o caráter metamagnético para o caso do $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ foi caracterizado para as temperaturas $T = 6 \text{ K}$ e $T = 12 \text{ K}$. Para a temperatura inferior, um súbito incremento na magnetização foi observado para um campo crítico de $2,45 \text{ T}$, aproximadamente. Neste caso, os momentos magnéticos de uma sub- rede resultam subitamente alinhados com os correspondentes a outra sub- rede. No caso de $T = 12 \text{ K}$ há uma reorientação das duas componentes que logo tende a se alinhar na direção do campo aplicado.

O modelo com duas sub- redes foi estudado através da simulação computacional do composto $\text{Li}_{0.55}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$, onde encontramos ótimo acordo com os dados experimentais.

A temperatura de compensação foi exemplificada no caso de sistemas constituídos de três sub- redes: Gd-Fe(A)-Fe(D) em $(\text{Y}_x\text{Gd}_{3-x})(\text{T}_y\text{Fe}_{5-y})\text{O}_{12}$ e Ni-Mn-Cr (no magneto molecular $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$).

O modelo estudado foi originalmente adotado para simular sistemas magnéticos comensuráveis, rígidos e ordenados. Em caso de não homogeneidade local na distribuição dos momentos magnéticos, isto é, em sistemas magnéticos desordenados, pode-se usar o método variacional de clusters no contexto de sub- redes. Para descrever sistemas não rígidos é preciso acrescentar, a formulação descrita nesta dissertação, um efeito magnetoelástico que leve em consideração principalmente a variação da interação de troca com a mudança dos parâmetros de rede. No caso de sistemas com sub- redes comensuráveis e incomensuráveis é preciso

descrever o ordenamento em certa direção através de um vetor de propagação. Estes e outros detalhamentos podem ser considerados em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

1. HOWARD, L. N.; SMART, J. S. Phys. Rev. **91**, 17 (1953).
2. HERBST, J. F.; CROAT, J. J. J. Appl. Phys. **53**, 4304 (1982).
3. ALHO, B. P.; OLIVEIRA, N. A.; SOUSA, V. S. R.; PLAZA, E. J. R.; CARVALHO, A. M. G.; VON RANKE, P. J. J. Phys.: Condens. Matter **22**, 486008 (2010).
4. VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A.; ALHO, B. P.; SOUSA, V. S. R.; PLAZA, E. J. R.; CARVALHO, A. M. G. J. Magn. Magn. Mater. **322**, 84 (2010).
5. SOUSA, V. S. R.; CARVALHO, A. M. G.; PLAZA, E. J. R.; ALHO, B. P.; TEDESCO, J. C. G.; COELHO, A. A.; OLIVEIRA, N. A.; VON RANKE, P. J. J. Magn. Magn. Mater. **323**, 794 (2011).
6. VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A.; ALHO, B. P.; PLAZA, E. J. R.; SOUSA, V. S. R.; CARON, L.; REIS, M. S. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 056004 (2009).
7. VON RANKE, P. J.; ALHO, B. P.; PLAZA, E. J. R.; CARVALHO, A. M. G.; SOUSA, V. S. R.; OLIVEIRA, N. A. J. Appl. Phys **106**, 053914 (2009).
8. YAMADA, M.; KATO, H.; YAMAMOTO, H.; NAKAGAWA, Y. Phys. Rev. B **38**, 620 (1988).
9. GUIMARÃES, A. P. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos. São Paulo: Edusp, 2009.
10. OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. Introdução à Física do Estado Sólido. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2011.

11. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materials. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
12. BUSCHOW, K. H., J.; BOER, F. R. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
13. SKOMSKI, R. Simple Models of Magnetism. New York: Oxford Graduate Texts, 2008.
14. BARBARA, B.; GIGNOUX, D.; VETTIER, C. Lectures on Modern Magnetism. Hong Kong: Science Press Beijing, 1988.
15. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Física do Estado Sólido. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
16. GOODENOUGH, J. B. Magnetism and the Chemical Bond. Massachusetts: John Wiley & Sons, Inc., 1963.
17. SALINAS, S. R. A. Introdução à Física Estatística. 2ªed (1ª reimpr.). ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.
18. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid State Physics. [S.l.]: Harcourt College Publishers, 1976.
19. LEA, K. R.; LEASK, M. J. M.; WOLF, W. P. J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).
20. GUSMÃO, M. A. Átomos em sólidos. Rio Grande do Sul: [s.n.], 2012. Cap. 4.
21. ROCHA, F. S. Estudo experimental e teórico das propriedades magnéticas e supercondutoras dos compostos borocarbeto da série $Y(Ni_{1-x}Mn_x)2B2C$ com $x= 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1$ e 0.15 . Tese de doutorado, Porto Alegre, 2002.

22. SEN, L. Z.; MARTIN, D.; VLADIMIR, S. Chinese Phys. Lett. **26**, 067501 (2009).
23. JAENICKE-ROESSLER, U.; BELGER, A.; ZAHN, G.; WEHNER, B.; PAUFLER, P.; BITTERLICH, H. Physica C **314**, 43 (1999).
24. TOMY, C. V.; AFALFIZ, L. A.; LEES, M. R.; MARTIN, J. M.; PAUL, D. M.; ADROJA, D. T. Phys. Rev. B **53**, 307 (1996).
25. CHO, B. K. Physica C **298**, 305 (1998).
26. PIEKARCZK, W.; WEPPNER, W.; RABENAU, A. Mat. Res. Bull. **13**, 1077 (1978).
27. JACOB, K. T.; RAJITHA, G. Solid State Ionics **224**, 32 (2012).
28. DIONNE, G. F. Technical Report, n. 480, 1970.
29. GILLES, M. A.; GELLER, S. Phys. Rev. **110**, 73 (1958).
30. DIONNE, G. F. J. App. Phys. **41**, 4874 (1970).
31. KIM, J. G.; SONG, S. H.; HAN, K. H.; LEE, J. S. J. Korean Phys. Soc. **41**, 232 (2002).
32. WEI, G-Z.; XIN, Z.; LIANG, Y.; ZHANG, Q. Phys. Lett. A **321**, 56 (2004).
33. REIS, M. S. Fundamentos e aplicações dos magnetos moleculares. Vitória: [s.n.], 2013.
34. VERDAGUER, M.; GIROLAMI, G. S. Magnetic Prussian Blue Analogs, in Magnetism: Molecules to Materials V. [S.I.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
35. OHKOSHI, S.; IYODA, T.; FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K. Phys. Rev. B **56**, 11642 (1997).
36. CHEN, X. G.; LV, S. S.; YE, Y.; CHENG, J. P.; YIN, S. H. Chinese Chem. Lett. **21**, 122 (2010).

37. WILLARD, M. A.; NAKAMURA, Y.; LAUGHLIN, D. E.; MACHENRY, M. E.
J. Am. Ceram. Soc. **82**, 3342 (1999).
38. SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. J. Am. Ceram. Soc. **82**,
3279 (1999).
39. RADO, G. T.; FOLEN, V. J. J. App. Phys. **31**, 62 (1960).
40. HARRISON, G. R.; JR HODGES, L. R. J. App. Phys. **33**, 1375 (1962).